



# Comportement et rupture de fibres cellulosiques lors de leur compoundage avec une matrice polymère

Anne Le Duc

## ► To cite this version:

Anne Le Duc. Comportement et rupture de fibres cellulosiques lors de leur compoundage avec une matrice polymère. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013. Français. NNT : 2013ENMP0076 . pastel-00982245

**HAL Id: pastel-00982245**

**<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00982245>**

Submitted on 23 Apr 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n° 364 : Sciences Fondamentales et Appliquées

**Doctorat ParisTech**

**T H È S E**

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École nationale supérieure des mines de Paris**

**Spécialité “ Sciences et Génie des Matériaux ”**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Anne LE DUC**

le 20 Décembre 2013

**Comportement et rupture de fibres  
cellulosiques lors de leur compoundage  
avec une matrice polymère**

Directrice de thèse : **Tatiana BUDTOVA**

Directeur de thèse : **Bruno VERGNES**

**Jury**

**M. Yves GROHENS**, Professeur, LIMATB, Université de Bretagne-Sud, Lorient

**Mme Françoise BERZIN**, Maître de Conférences, INRA, Université de Reims-Champagne Ardenne

**M. Jean-Jacques FLAT**, Docteur, Arkema, CERDATO, Serquigny

**Mme Tatiana BUDTOVA**, Maître de Recherche, CEMEF, MINES ParisTech, Sophia Antipolis

**M. Bruno VERGNES**, Directeur de Recherche, CEMEF, MINES ParisTech, Sophia Antipolis

**M. Arnaud DAY**, Maître de Conférences, Université Lille 1 / FRD, Troyes

Rapporteur

Rapporteur

Examinateur

Examinatrice

Examinateur

Invité

**T  
H  
È  
S  
E**



# Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF) de MINES ParisTech à Sophia Antipolis, dans le cadre de la Chaire Industrielle Bioplastiques. Avant tout, je remercie le CEMEF de m'avoir accueillie dans ce laboratoire très agréable et de m'avoir permis de poursuivre mes études dans le domaine des matériaux à base d'agro-ressources.

En premier lieu, je souhaite remercier mes directeurs de thèse, Tatiana Budtova et Bruno Vergnes, pour leur confiance, leurs conseils, leur réactivité et leurs nombreuses réflexions qui ont alimenté cette étude. Tania, je te remercie très chaleureusement pour ta bonne humeur, pour ton soutien et pour tes encouragements, Bruno pour ta patience. Tania et Bruno, un grand merci de m'avoir permis de finaliser cette thèse !

Je remercie ensuite les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail, Yves Grohens et Françoise Berzin d'avoir été rapporteurs ainsi que Jean Jacques Flat et Arnaud Day d'avoir été présents. Merci pour l'intérêt que vous avez porté à ma thèse et pour vos remarques constructives. De plus, je souhaite remercier tous les partenaires industriels de la Chaire Industrielle Bioplastiques pour les échanges autour de ce travail.

Je remercie chaleureusement les membres du pôle polymère. Merci à Edith pour ses conseils scientifiques et pour son implication dans le laboratoire, merci à Nicolas pour sa pédagogie et pour ses formations théoriques et pratiques, merci à Innocent de m'avoir formée et donné pleins de tuyaux sur la rhéo-optique, merci à Florian pour sa curiosité et pour ses idées, merci à Christian pour ses explications sur la rhéologie et merci à Trystan pour son aide multiple et pour ses conseils et idées toujours très utiles ! Un autre grand merci à François, Thibaut, Edwige et Yang, les autres étudiants de la Chaire, pour nos discussions et pour les interactions sur nos expériences et sur nos sujets.

Je tiens à adresser un remerciement spécial pour Anne Perez et Ahmed Abdennadher qui ont participé aux expériences de cette thèse et qui se sont montrés très innovants et entreprenants. Anne et Ahmed, cela fut un plaisir de travailler avec vous et je vous souhaite une très bonne continuation avec votre thèse !

Je remercie également Suzanne pour les jolies photos MEB et tous les membres de l'atelier : en particulier Thierry, Marc, Gilbert, Francis, Simon, Eric, Roland... Merci pour votre bonne humeur et pour votre aide très précieuse, lorsque je faisais de la barbe à papa au mélangeur par exemple. De même, je suis reconnaissante à Florence Morcamp pour le côté communication et pour ses suggestions, et je remercie Marie-Françoise Guénégan, Geneviève Anseeuw, Patrick Coels pour leur



gentillesse et leur aide sur le plan administratif, ainsi que Sylvie Michel et Brigitte Hanot pour la recherche bibliographique.

Et merci aux autres étudiants et post-doctorants pour tous les moments de détente et de rire : mes voisins de bureau, Tommy, Ke, Yann, Benji, et aussi Seb, Cyrielle, Alice, Théo, Nicolas, Aurélien, Jean-Marie, Aurelia, Gildas, Audrey, Kim, Nuno, Grégory, Jeff, Eléonore....

Pour ce qui est de la vie en dehors du CEMEF, je remercie mon ami manu d'avoir toujours été là et pour toutes ses supers idées de rando ! Je remercie aussi mes coéquipières de football qui ont été une vraie famille pendant ces années : nos we traditionnels annuels, le road trip californien et bien sûr les matchs du dimanche toujours ensoleillés. Valbonne, tu me manqueras tant ! J'ai eu la chance également de vivre dans la Maison du Bonheur avec de supers colloqs : merci pour tous ces moments magiques partagés et de m'avoir encouragée dans la rédaction estivale. Ce fut un rêve d'habiter cette cabane au fond des bois avec vous ! Et merci à mes collègues FRdiens d'avoir aussi supporté une bonne partie de ma rédaction et d'avoir été si gentils.

Enfin, je remercie mes chers parents pour leur amour et pour leur soutien pendant toutes ces années.

# Table des Matières

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1 -</b>
<b>CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>5 -</b>
<b>I – ETAT DE L’ART SUR LES FIBRES DE L’ETUDE.....</b>	<b>8 -</b>
I.1 LES FIBRES DE LIN .....	- 8 -
I.2 LES FIBRES TENCEL® .....	- 31 -
<b>II – LA CASSE DES FIBRES LORS DE L’ELABORATION D’UN COMPOSITE</b>	
<b>THERMOPLASTIQUE .....</b>	<b>- 36 -</b>
II.1 NOTION DU RAPPORT DE FORME CRITIQUE DES FIBRES .....	- 36 -
II.2 LA CASSE DES FIBRES PENDANT L’ELABORATION DES COMPOSITES.....	- 42 -
<b>III – PROPRIETES MECANQUES DES COMPOSITES .....</b>	<b>- 60 -</b>
III.1 PROPRIETES MECANQUES DES COMPOSITES POLYPROPYLENE / FIBRES COURTES .....	- 60 -
III.2 IMPACT DES DIMENSIONS DES FIBRES CELLULOSIQUES SUR LES PROPRIETES MECANQUES EN	
TRACTION DES COMPOSITES .....	- 62 -
<b>IV – CONCLUSIONS DE L’ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>- 68 -</b>
<b>CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>71 -</b>
<b>I – MATERIAUX.....</b>	<b>73 -</b>
I.1 LA MATRICE POLYPROPYLENE .....	- 73 -
I.2 L’AGENT COMPATIBILISANT : LE POLYPROPYLENE GREFFE ANHYDRIDE MALEIQUE.....	- 79 -
I.3 LE POLYETHYLENE POUR L’ETUDE RHEO-OPTIQUE .....	- 79 -
I.4 LES FIBRES.....	- 80 -
<b>II – TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>- 89 -</b>
II.1 MISE EN OEUVRE DES COMPOSITES FIBRES COURTES A L’ETAT FONDU .....	- 89 -
II.2 CARACTERISATION DES COMPOSITES .....	- 94 -
II.3 RHEO-OPTIQUE .....	- 100 -

## **CHAPITRE III : OBSERVATIONS RHEO-OPTIQUES DE FIBRES CELLULOSIQUES..... - 109 -**

### **I – APPROXIMATION DES CONTRAINTES LORS DU COMPOUNDAGE AU MELANGEUR INTERNE ..... - 111 -**

- I.1 MODELISATION DE L'ÉCOULEMENT DANS LE MELANGEUR -  
THEORIE DU MODELE DE BOUSMINA ET AL. (1999) ..... - 111 -
- I.2 MISE EN APPLICATION DU MODELE ..... - 114 -

### **II – OBSERVATION DES FIBRES EN RHEO-OPTIQUE..... - 117 -**

- II.1 RUPTURE DES FIBRES TENCEL<sup>®</sup> ..... - 117 -
- II.2 RUPTURE DES FIBRES DE LIN..... - 119 -

### **III – SYNTHÈSE DES RESULTATS ET CONCLUSIONS ..... - 125 -**

## **CHAPITRE IV : PREPARATION DE COMPOSITES AU MELANGEUR INTERNE..... - 127 -**

### **I – PROTOCOLE POUR LA PREPARATION DES COMPOSITES ..... - 129 -**

### **II – ETUDE PRELIMINAIRE : COMPOSITES CHARGES A 5 % EN MASSE..... - 130 -**

- II.1 PRESENTATION DES MELANGES REALISES ..... - 130 -
- II.2 DISPERSION DES FIBRES ..... - 131 -
- II.3 ANALYSE DES DISTRIBUTIONS DE TAILLES DES FIBRES APRES COMPOUNDAGE..... - 133 -

### **III – ETUDE PRINCIPALE : COMPOSITES CHARGES A 20 % ET 40 % EN MASSE ..... - 141 -**

- III.1 PRESENTATION DES MELANGES REALISES ..... - 141 -
- III.2 ETUDE DU COUPLE, DE LA TEMPERATURE ET DE L'ÉNERGIE MÉCANIQUE ..... - 142 -
- III.3 DISPERSION DES FIBRES ..... - 145 -
- III.4 ADHESION FIBRES/MATRICE..... - 149 -
- III.5 ANALYSE DES DISTRIBUTIONS DE TAILLES DES FIBRES APRES COMPOUNDAGE ..... - 151 -
- III.6 PROPRIÉTÉS RHEOLOGIQUES DES COMPOSITES ..... - 171 -

### **IV – SYNTHÈSE DES RESULTATS ET CONCLUSIONS..... - 182 -**

## **CHAPITRE V : COMPOUNDAGE DE COMPOSITES PAR EXTRUSION BIVIS.- 185 -**

### **I – METHODOLOGIE DES ESSAIS D'EXTRUSION ..... - 187 -**

- I.1 PROFIL DE VIS ..... - 187 -
- I.2 DOSAGE DES FIBRES CELLULOSIQUES ..... - 189 -
- I.3 MELANGES REALISES..... - 190 -

### **II – ETUDE DU PROCÉDÉ D'EXTRUSION ..... - 192 -**

- II.1 RELATIONS ENTRE LES CONDITIONS OPÉRATOIRES ET LES PARAMÈTRES D'EXTRUSION..... - 192 -

II.2 SIMULATION NUMERIQUE DU PROCEDE D'EXTRUSION PAR LE LOGICIEL LUDOVIC .....	- 195 -
II.3 VERIFICATION DE LA DISPERSION ET DU DOSAGE DES FIBRES .....	- 200 -
<b>III – INFLUENCE DES CONDITIONS D'EXTRUSION SUR LES DIMENSIONS DES FIBRES ET COMPARAISON AVEC LES RESULTATS ISSUS DU MELANGEUR INTERNE .....</b>	<b>- 202 -</b>
III.1 COMPOSITES AVEC DES FIBRES TENCEL® .....	- 202 -
III.2 COMPOSITES AVEC des FIBRES DE LIN .....	- 206 -
<b>IV – SYNTHESE DES RESULTATS ET CONCLUSIONS.....</b>	<b>- 216 -</b>
 <b>CHAPITRE VI : PROPRIETES DES COMPOSITES.....</b>	 <b>- 219 -</b>
<b>I – INTRODUCTION – PRESENTATION DES COURBES CONTRAINTES / DEFORMATION.....</b>	<b>- 221 -</b>
<b>II – PROPRIETES MECANQUES DES COMPOSITES RENFORCES PAR LES FIBRES TENCEL® .....</b>	<b>- 223 -</b>
II.1 INFLUENCE DES CONDITIONS DU MELANGEUR INTERNE ET DE LA LONGUEUR INITIALE DES FIBRES .....	- 223 -
II.2 INFLUENCE DES CONDITIONS D'EXTRUSION .....	- 226 -
II.3 INFLUENCE DU PROCEDE DE COMPOUNDAGE .....	- 228 -
II.4 INFLUENCE DU RAPPORT DE FORME FINAL DES FIBRES .....	- 229 -
<b>III – PROPRIETES MECANQUES DES COMPOSITES RENFORCES PAR LES FIBRES DE LIN.....</b>	<b>- 237 -</b>
III.1 INFLUENCE DES CONDITIONS DU MELANGEUR INTERNE ET DE LA LONGUEUR INITIALE DES FIBRES .....	- 237 -
III.2 INFLUENCE DES CONDITIONS D'EXTRUSION .....	- 239 -
III.3 INFLUENCE DU PROCEDE DE COMPOUNDAGE.....	- 240 -
III.4 INFLUENCE DU PROCEDE DE MISE EN FORME – COMPRESSION ET INJECTION .....	- 241 -
III.5 INFLUENCE DU RAPPORT DE FORME FINAL DES FIBRES .....	- 242 -
<b>IV – SYNTHESE DES RESULTATS ET CONCLUSIONS.....</b>	<b>- 245 -</b>
IV.1 BILAN SUR LES COMPOSITES PREPARES EN MELANGEUR INTERNE.....	- 245 -
IV.2 BILAN SUR LES COMPOSITES PREPARES PAR EXTRUSION BIVIS: COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DU MELANGEUR INTERNE ET AVEC LES FIBRES DE VERRE .....	- 246 -
 <b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	 <b>- 251 -</b>
 <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	 <b>- 255 -</b>
 <b>ANNEXES.....</b>	 <b>- 275 -</b>



# Articles et Communications

## Articles

**Le Duc A., Budtova T., Vergnes B. (2011)**

Compounding of polypropylene/natural fibres composites: analysis of fibre dimensions and observations by rheo-optics of fibre rupture

*Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **42**, 1727-1737

**Le Duc A., Perez A., Vergnes B., Budtova T. (2011)**

Compounding of polypropylene with natural fibres: impact on fibre dimensions and in situ observations of fibre rupture by rheo-optics

*Proceedings of the 27th Conference on Polymer Progress Society (PPS-27)*, Marrakech, Maroc

## Communications orales

**27<sup>ème</sup> Congrès annuel de la Polymer Processing Society (PPS)**, 10-14 Mai 2011, Marrakech, Maroc

Compounding of polypropylene with natural fibres: impact on fibre dimensions and in situ observations of fibre rupture by rheo-optics

Le Duc A., Perez A., Budtova T., Vergnes B.

**241<sup>ème</sup> Congrès de l' American Chemical Society (ACS)**, 27-31 Mars 2011, Anaheim, USA

Composites polypropylene/natural fibers: in situ observations of fibre rupture by rheo-optics and analysis of fibre size distribution after processing

Budtova T., Le Duc A., Perez A., Vergnes B.

**Ecole d'été & Journées scientifiques et techniques (JST) sur les matériaux composites renforcés par des fibres végétales**, 2-4 Juin 2010, Lorient, France

Les composites polypropylène et fibres naturelles: étude rhéo-optique de la rupture des fibres lors du compoundage

Le Duc A., Budtova T., Vergnes B.

**10<sup>ème</sup> journée de la section méditerranée du Groupe Français des Polymères (GFP)**, 12 Mars 2010, Toulon, France

Les composite polypropylène et fibres naturelles: étude rhéo-optique de la rupture des fibres lors du compoundage

Le Duc A., Budtova T., Vergnes B.

**Séminaire de l'association franco-finlandaise pour la recherche et la technique (AFFRST) sur les nouvelles applications non énergétiques de la biomasse**, 30-1<sup>er</sup> décembre 2009, Helsinki, Finlande

Composites based on polypropylene and natural fibres: rheo-optics for the study of natural fibre rupture in composites processing

Le Duc A., Budtova T., Vergnes B.

### **Communications par poster**

**18<sup>ème</sup> Journées Nationales sur les Composites (JNC 18)**, 12-14 Juin 2013, Nantes, France

Compoundage de polypropylene / fibres cellulosiques: observation in-situ de la rupture des fibres par rhéo-optique

Le Duc A., Perez A., Abdennahder A., Budtova T., Vergnes B.

**BIOPOL 2011 – 3<sup>ème</sup> Conférence Internationale sur les polymères biodégradables et biosourcés**, 29-31 août 2011, Strasbourg, France

Compounding of polypropylene with natural fibres: impact on fibre dimensions and in situ observations of fibre rupture

Le Duc A., Perez A., Abdennahder A., Budtova T., Vergnes B.

**2<sup>ème</sup> congrès de STEP-ITN/EPNOE**, 28-1<sup>er</sup> octobre 2010, Sophia Antipolis, France

Composites polypropylene/natural fibres: in situ observation of fibre rupture by rheo-optics and analysis of fibre dimensions after compounding

Le Duc A., Budtova T., Vergnes B.

# Introduction Générale

A une époque où les émissions de gaz à effet de serre ne cessent d'augmenter et de provoquer le réchauffement climatique, une prise de conscience collective sur les problèmes environnementaux incite les industriels à rechercher des solutions alternatives aux ressources fossiles et à mettre en place des stratégies globales de développement durable. L'épuisement progressif du pétrole participe également à rendre indispensable la recherche de nouvelles sources d'énergie et matières premières.

Ce contexte est un véritable accélérateur de l'innovation et notamment dans le domaine des matériaux. D'importants efforts de recherches académiques et industrielles se concentrent aujourd'hui sur le développement de produits issus de ressources renouvelables pour remplacer les matériaux traditionnels. Ainsi, un fort intérêt est porté aux fibres cellulosiques dans le but de substituer des charges minérales (fibres de verre..) et de renforcer des matrices polymères afin d'obtenir un biocomposite.

La notion de biocomposite englobe les composites produits à partir de polymères biosourcés et de fibres synthétiques, les polymères pétrosourcés renforcés par des fibres biosourcées ou encore les composites associant biopolymères et fibres biosourcées. Les fibres dites cellulosiques incluent quant à elles les fibres végétales (constituées principalement de cellulose : lin, chanvre, bois...) et les fibres pures en cellulose filées à partir de fibres de bois mises en solution (Viscose, Lyocell...).

Il existe de nombreuses combinaisons constituants/procédés possibles pour l'élaboration des composites à base de fibres cellulosiques. Ces biocomposites deviennent envisageables pour de vastes champs d'applications et l'industrie automobile en est le premier demandeur. Ce secteur s'intéresse de plus en plus aux fibres végétales afin d'utiliser des matières renouvelables et pérennes, et pour alléger le véhicule, dont le poids est responsable de 75 % de sa consommation en carburant (les fibres cellulosiques sont 30 % moins denses que les fibres de verre). Le protocole de Kyoto a d'ailleurs fixé comme objectif de diminuer l'émission des gaz à effets de serre de 140 g en 2009 à un taux inférieur à 100 g par véhicule à l'horizon 2020. Pour l'anecdote, dès les années 1930-1940, Henry Ford préconisait les matières végétales comme le chanvre pour la raison de l'allègement évoquée plus haut. Depuis, cette idée d'incorporer des fibres végétales a parcouru du chemin et des pièces de grande diffusion ont été développées (garniture de coffre, panneau de porte, tableau de bord, coque de siège, platine de rétroviseur, écran sous moteur...). Les pièces automobiles produites à partir de fibres végétales concernent essentiellement la technique de mise en forme par thermo-compression. Ainsi, en 2008, l'industrie automobile a utilisé environ 40 000 tonnes de ces composites pour des pièces intérieures et 90 % de ces matériaux ont été produits par thermo-compression [nova-Institut (2008)]. En 2013, le chanvre a de nouveau fait l'actualité avec l'arrivée sur le marché des premières pièces injectées à base de polypropylène dans l'intérieur automobile de la Peugeot 308 (médaillon et bandeau supérieur dans le panneau de porte). Le constructeur a estimé que ce nouveau composite permettait un allègement de la pièce de 20 à 25 %.

D'autres secteurs des transports comme l'industrie ferroviaire, le domaine maritime et l'aéronautique commencent également à s'intéresser sérieusement aux composites avec des fibres cellulosiques. Une nouvelle réglementation prenant effet en 2013 prône d'ailleurs l'affichage



obligatoire de l'impact carbone dans les transports en commun. L'objectif de ce décret est de sensibiliser l'ensemble de la chaîne sur les émissions de CO<sub>2</sub> pour permettre d'orienter davantage les particuliers et les industriels vers des solutions plus économes sur les plans énergétiques et climatiques. Cependant, les fibres végétales rencontrent des difficultés à percer dans le secteur ferroviaire, notamment en raison de la réglementation très stricte imposée sur les propriétés anti-feu. De plus, leurs performances sont encore éloignées de celles des fibres de carbone très largement utilisées dans l'aéronautique.

Un autre secteur très friand des biocomposites est celui des sports et loisirs, qui concentre surtout des composites hautes performances à matrices thermodurcissables. Les fibres végétales se présentent alors sous la forme de non-tissés, rovings, tissus unidirectionnels. Ainsi, on peut citer les développements récents d'une raquette de tennis, d'un vélo, de casques de protection, de planches de surf et de snowboards, matériaux tous à base de lin.

Le marché des biocomposites avec des fibres végétales dans l'Union Européenne en 2010 est illustré par le Tableau 1. Ces composites représentent actuellement 14 % de l'ensemble des composites renforcés par des fibres (verre, carbone, fibres végétales) et une progression jusqu'à 29 % est attendue pour 2020. On se rend compte également que seulement 5 000 tonnes de composites à base de fibres végétales (excepté bois) ont été mis en forme par injection ces dernières années.

**Tableau 1.** Quantités de composites renforcés par des fibres produites en 2010 dans l'Union Européenne.  
D'après une étude de nova-Institut (2010 et 2011)

<b>Biocomposites dans l'Union Européenne en 2010 (tonnes)</b>		
	Quantités estimées en 2010 dans l'UE	Quantités prévues pour 2020 dans l'UE
<b>Moulage par compression</b>	<b>190 000</b>	<b>370 000</b>
Avec des fibres végétales (lin, chanvre, kenaf, sisal, abaca, coir) : > 95 % dans l'automobile	40 000	120 000
Avec des fibres de coton : automobile, principalement camions	100 000	100 000
Avec des fibres de bois (WPC = wood plastics composites) : principalement automobile	50 000	150 000
<b>Extrusion et moulage par injection</b>	<b>172 000</b>	<b>550 000</b>
Avec des fibres végétales : construction, ameublement, automobile, biens de consommation	5 000	100 000
Avec des fibres de bois : construction, ameublement, automobile, biens de consommation (avec la Norvège et la Suisse)	167 000	450 000
<b>Biocomposites au total</b>	<b>362 000 (= 14 %)</b>	<b>920 000 (= 29 %)</b>
<b>Composites au total (verre, carbone, fibres végétales et bois)</b>	<b>2,5 millions</b>	<b>3,2 millions</b>

Dans ce domaine des composites thermoplastiques injectés, les fibres végétales peinent encore à rivaliser avec les fibres de verre et les développements se cantonnent aux applications de basses et moyennes performances. En effet, les fibres végétales, polaires et hydrophiles, présentent une mauvaise compatibilité avec les matrices apolaires et hydrophobes, type polypropylène. Pour

l'automobile, le verrou de l'adhésion fibres/matrice est important à lever pour permettre d'atteindre le cahier des charges de pièces soumises au crash et obtenir ainsi un meilleur compromis rigidité/impact. En outre, une meilleure connaissance du devenir des fibres pendant les opérations de mélange et de mise en forme est nécessaire à l'émergence de ces matériaux. Un autre problème majeur rencontré, inhérent au caractère naturel des fibres, peut être le manque d'homogénéité des pièces. Or, la régularité recherchée est vitale pour assurer la qualité des produits. En plus des critères techniques et de performances, des problématiques liées aux odeurs générées par les fibres ou à l'aspect qu'elles confèrent à la pièce existent.

La recherche académique et industrielle travaille fortement de concert sur ce sujet afin de parvenir à lever les verrous technologiques et scientifiques propres à l'utilisation des fibres végétales. Les composites injectés sont bientôt susceptibles de gagner des parts de marchés et leur production industrielle est annoncée être multipliée par vingt dans les prochaines années. Nova-Institut prédit en effet une quantité de 100 000 tonnes de composites injectés avec des fibres végétales à l'horizon 2020.

C'est dans ce contexte que se sont déroulés ces travaux de thèse portant sur le compoundage de fibres cellulosiques (fibres végétales de lin et fibres « synthétiques » Tencel® pures en cellulose) avec une matrice polypropylène. Le compoundage est une étape indispensable pour le mélange à l'état fondu des fibres avec la matrice polymère avant la mise en forme par injection.

Cette thèse a été réalisée dans le cadre de la Chaire Industrielle Bioplastiques, mise en place au Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF) en 2008. Cette chaire d'enseignement et de recherche est financée à parts égales pour une durée de 7 ans par MINES ParisTech et 5 entreprises partenaires: Arkema, L'Oréal, Nestlé, PSA Peugeot Citroën et Schneider Electric. L'objectif de la Chaire est d'accompagner le développement de bioplastiques/biocomposites et de procédés innovants. Une meilleure compréhension de l'influence du procédé de mélange/mise en forme sur les propriétés finales de ces nouveaux matériaux est essentielle afin d'élargir leur champ d'applications et/ou de faire émerger de nouvelles applications.

Actuellement, il existe un manque de connaissances sur le comportement des fibres cellulosiques pendant les phases de compoundage et d'injection avec les matrices thermoplastiques. De plus, l'influence des propriétés des fibres et des procédés de mélange/mise en forme sur les propriétés des composites n'est pas toujours étudiée de façon précise et systématique. Les fibres végétales étant elles-mêmes de véritables composites, leur structure et leur morphologie complexes les rendent plus compliquées à analyser que les fibres de verre. Ainsi, des corrélations structure des fibres – propriétés des fibres – procédé – propriétés des composites ne sont pas simples à établir. Il est nécessaire de développer des outils afin de mieux prédire les propriétés de ces composites.

Cette thèse est consacrée à l'étude et à la comparaison du comportement et de la rupture de fibres végétales de lin et de fibres 100 % cellulosiques Tencel® lors de leur compoundage avec une matrice polypropylène, en mélangeur interne et par extrusion bivis. Les objectifs sont de mieux comprendre comment ces fibres se dispersent, d'étudier les mécanismes de leur casse et les paramètres qui influencent leur rupture. L'idée est de relier ensuite l'état des fibres dans le composite aux propriétés mécaniques en traction de ce dernier. Ainsi, l'objectif final à plus long terme serait de parvenir à prédire la casse des fibres flexibles cellulosiques. Les prédictions des dimensions finales des fibres et de leur dispersion dans le composite permettraient à leur tour de modéliser les propriétés

mécaniques du matériau fini. L'originalité de ces travaux résulte entre autre dans l'utilisation de la technique de rhéo-optique qui a permis d'observer en direct le comportement des fibres dans un polymère en écoulement.

Le présent manuscrit se compose de six chapitres. Le **Chapitre I** est une synthèse bibliographique qui présente dans un premier temps la structure et les propriétés des fibres de l'étude. Les connaissances actuelles concernant la casse des fibres rigides et flexibles soumises à un écoulement dans une matrice polymère sont ensuite résumées. Ce chapitre se conclut sur un état de l'art portant sur la relation entre les dimensions finales des fibres cellulosiques et les propriétés mécaniques en traction du composite qu'elles renforcent.

Dans le **Chapitre II**, les matériaux de l'étude sont présentés et en particulier les propriétés physico-chimiques et rhéologiques des polymères de l'étude. Les morphologies initiales des fibres sont bien décrites afin de pouvoir par la suite établir des corrélations avec leurs morphologies finales dans les compounds. Les procédés de mélange et de mise en forme des composites, ainsi que les méthodes de caractérisation sont ensuite exposés. L'accent est enfin mis sur la technique de la rhéo-optique à laquelle le Chapitre III est par la suite entièrement dédié.

L'étude des fibres de lin et de Tencel® observées directement dans une matrice en cisaillement est présentée lors du **Chapitre III**. Afin de pouvoir anticiper au mieux le comportement des fibres pendant la phase de compoundage, les contraintes subies au mélangeur interne ont été estimées à l'aide d'un modèle, pour être ensuite reproduites dans la cellule de cisaillement rhéo-optique. L'objectif est d'appréhender les facteurs qui régissent la casse des fibres cellulosiques ainsi que leur mode de rupture.

Le **Chapitre IV** est consacré à l'étude des composites en mélangeur interne. Ce type de mélangeur batch permet de maîtriser complètement le traitement thermo-mécanique imposé à la matière. Cette étude se focalise en particulier sur l'analyse des distributions de tailles des fibres dans les compounds. L'objectif de cette partie est d'investiguer de manière plus précise l'influence du type de fibres, de leur taille initiale, de leur concentration et des conditions de mélange sur leurs morphologies finales. Dans ce chapitre, le comportement rhéologique des composites est aussi analysé afin d'étudier les corrélations entre leur viscosité et la taille/dispersion des fibres.

Le **Chapitre V** traite de l'élaboration des composites par extrusion baxis. Comme pour le chapitre précédent, l'accent est porté sur l'influence des conditions opératoires sur la structure des composites et sur les morphologies finales des fibres. Le logiciel de modélisation Ludovic® est utilisé afin de simuler l'énergie mécanique spécifique et la déformation cumulée subies par les fibres, et de réaliser une comparaison avec les résultats issus du mélangeur interne.

Enfin, le **Chapitre VI** concerne les propriétés mécaniques en traction des composites. Le module d'élasticité, la contrainte au seuil d'écoulement et l'allongement à la rupture des composites sont étudiés en fonction des conditions de mélange, des dimensions finales des fibres et des procédés de compoundage et de mise en forme. Des modèles sont appliqués afin de modéliser la contrainte seuil des composites et de mieux concevoir par quels paramètres est influencée la résistance des composites.

---

# **CHAPITRE I**

## **Synthèse**

## **Bibliographique**

---

*Suite à une pré-étude bibliographique en début de thèse, le choix des fibres cellulosiques s'est porté vers les fibres de lin qui sont très disponibles en France et qui sont parmi les fibres végétales ayant les meilleures propriétés mécaniques et donc avec un très bon potentiel de renfort des polymères. L'idée ensuite a été de s'orienter vers une fibre cellulosique « synthétique » dont la structure et la morphologie sont plus homogènes afin de servir de base de comparaison avec les fibres végétales. Le choix s'est alors dirigé vers les fibres Tencel<sup>®</sup>, en cellulose pure, qui font partie des dernières générations de fibres cellulosiques, et dont le procédé d'obtention à partir de solutions de fibres de bois est moins polluant que celui des fibres de viscose très répandues. Les bonnes propriétés mécaniques des fibres Tencel<sup>®</sup> ont également participé à ce choix.*

*La synthèse bibliographique à venir se scinde en trois parties. Dans un premier temps, la structure et les propriétés des fibres de l'étude (lin et Tencel<sup>®</sup>) sont présentées. L'accent est mis sur la structure détaillée des fibres de lin, avec la présence de défauts dans le sens transversal qui sont susceptibles d'impacter les propriétés des fibres ainsi que celles des composites.*

*Dans la deuxième partie de cette étude, la casse des fibres lors de l'élaboration d'un composite thermoplastique est abordée. Lors du compoundage avec la matrice, les fibres sont en effet soumises à de fortes contraintes et déformations et leurs dimensions sont très largement réduites. De ce fait, elles perdent de leur action renforçante. De nombreuses recherches s'intéressent à l'étude de ce phénomène de casse pour essayer de le limiter. Une partie plus théorique sur le transfert de charges au niveau de l'interface fibres-matrice ainsi que sur la rupture des composites est développée en premier lieu. Ces concepts sont importants à aborder car ils permettent d'expliquer l'intérêt de préserver une certaine longueur de fibre dans le composite. Dans un deuxième temps, les mécanismes qui régissent la casse des fibres (rigides ou flexibles) et les paramètres qui gouvernent leur rupture sont discutés.*

*Ce chapitre se clôt sur la présentation générale des propriétés mécaniques des composites polypropylène / fibres cellulosiques et sur l'impact des dimensions des fibres sur ces propriétés.*

---

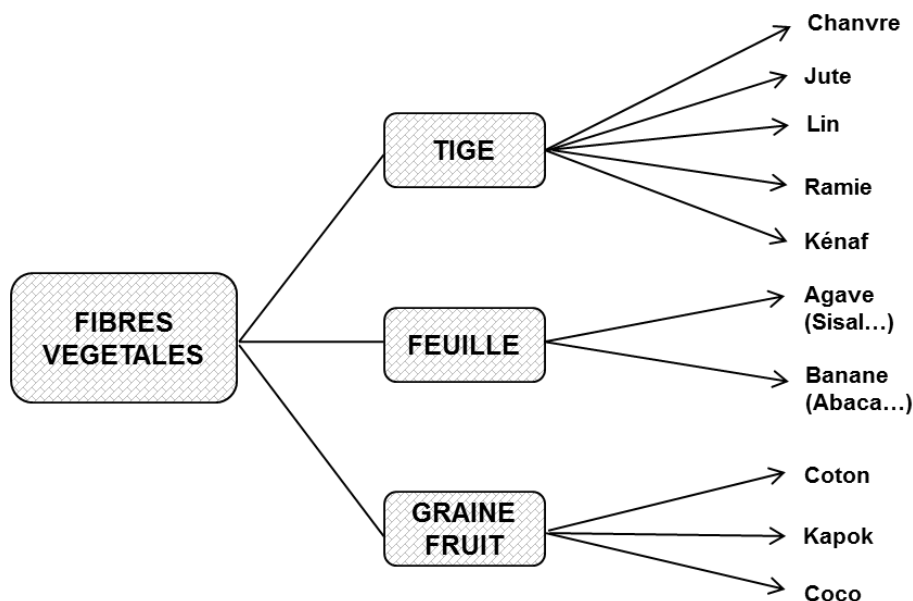
<b>I – ETAT DE L’ART SUR LES FIBRES DE L’ETUDE .....</b>	<b>- 8 -</b>
I.1 LES FIBRES DE LIN.....	- 8 -
I.2 LES FIBRES TENCEL <sup>®</sup> .....	- 31 -
<b>II – LA CASSE DES FIBRES LORS DE L’ELABORATION D’UN COMPOSITE</b>	
<b>THERMOPLASTIQUE .....</b>	<b>- 36 -</b>
II.1 NOTION DU RAPPORT DE FORME CRITIQUE DES FIBRES .....	- 36 -
II.2 LA CASSE DES FIBRES PENDANT L’ELABORATION DES COMPOSITES.....	- 42 -
<b>III – PROPRIETES MECANQUES DES COMPOSITES.....</b>	<b>- 60 -</b>
III.1 PROPRIETES MECANQUES DES COMPOSITES POLYPROPYLENE / FIBRES COURTES.....	- 60 -
III.2 IMPACT DES DIMENSIONS DES FIBRES CELLULOSIQUES SUR LES PROPRIETES MECANQUES EN TRACTION DES COMPOSITES.....	- 62 -
<b>IV – CONCLUSIONS DE L’ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>- 68 -</b>

## I – Etat de l’art sur les fibres de l’étude

### I.1 Les fibres de lin

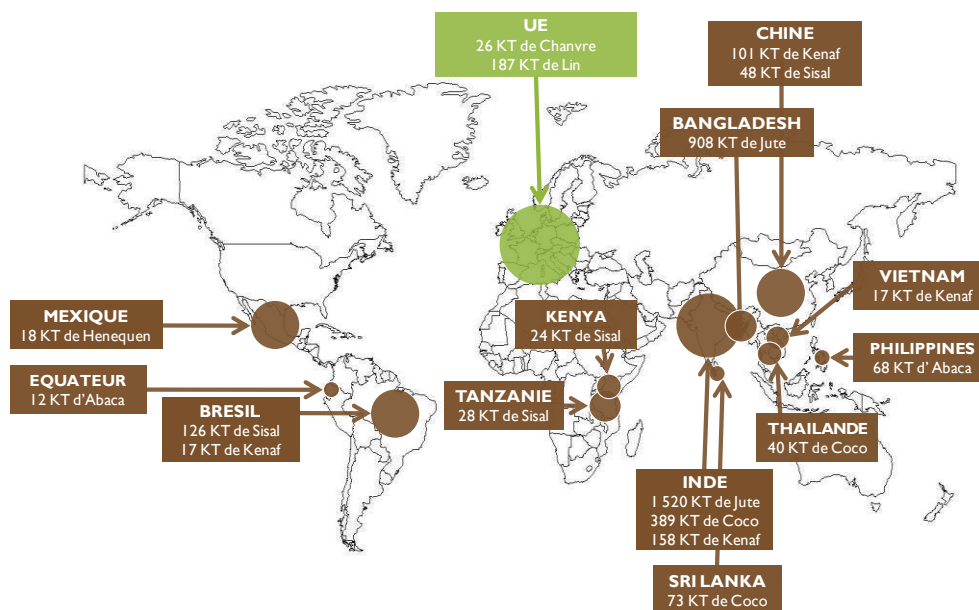
#### I.1.1 Le lin : une fibre végétale locale et disponible

Les principales fibres végétales sont issues de différentes parties de la plante (tige, feuille, graine, fruit) (Figure I.1). Hormis le cas des fibres de bois et des WPC « Wood-Plastic Composites » qui sont un segment du marché à part, les fibres végétales les plus utilisées à l’heure actuelle pour charger ou renforcer les matrices polymères sont les fibres de lin, de chanvre, de jute, de jute, de kenaf et de sisal [nova-Institute (2007)].



**Figure I.1.** Classification des principales fibres végétales en fonction de leurs origines (hormis bois)

En 2011 est parue une étude ADEME sur l’évaluation de la disponibilité et de l’accessibilité des fibres végétales à usages matériaux en France [Meirhaeghe (2011)]. Il ressort de cette synthèse que la moitié du gisement mondial (hors coton et bois) provient de la culture du jute. Les fibres de coco sont ensuite les fibres végétales les plus courantes, suivies par les fibres de sisal et les fibres de lin (Figure I.2). Les fibres de chanvre et de lin sont essentiellement produites en Europe et la France est l’un des principaux producteurs de fibres végétales, avec 80 % de la production totale européenne pendant la période de l’étude (2001-2008). Plus récemment, en 2011 et selon la FAO (Food and Agriculture Organization), la France a produit 30 % des fibres européennes de lin, soit presque 20 % de l’ensemble du lin mondial de cette même année. En 2011, une autre grande partie des fibres européennes de lin (50 %) provenait de la Russie et de la Biélorussie. Le lin d’Europe de l’ouest (France, Belgique, Pays-Bas) est reconnu pour être de la meilleure qualité. Cette particularité résulte de la rencontre de conditions climatiques propices (tempérées et océaniques), de sols généreux et du savoir faire local des liniculteurs. La conjugaison de ces facteurs fait du lin une ressource non délocalisable. Les terres de prédilection pour sa culture se situent près de la Manche et de la mer du Nord, et plus particulièrement dans les régions Normandes, la Picardie et le Nord Pas de Calais. Cependant aujourd’hui, plus de 80 % de la production des fibres longues de lin dites « nobles », destinées au secteur textile (70 % du marché du lin), est exportée vers la Chine pour y subir les premières opérations textiles.



**Figure I.2.** Répartition de la production mondiale de fibres végétales hors coton et bois 2001-2008  
[Meirhaeghe (2011)]

Il existe une organisation européenne agro-industrielle (Confédération Européenne du Lin et du Chanvre ou CELC) qui regroupe et fédère tous les stades de production et de transformation du lin et du chanvre. Par la suite, la bibliographie portant sur l'histoire du lin et sur sa culture se base en partie sur des informations fournies par la CELC.

### 1.1.2 Le lin : de la fibre préhistorique à des applications modernes

En 2009, des archéologues ont découvert dans une grotte de Georgie des brindilles de lin datant de 36 000 ans avant J-C. Ces petites fibres portaient des marques de torsion et de pigments, ce qui a laissé penser aux chercheurs qu'elles avaient été manipulées par l'homme (Source Le Figaro du 11 septembre 2009). Le lin est probablement l'un des tous premiers textiles utilisés. Dans les années 3 000 avant J-C, il était le textile emblématique de l'Egypte antique, et constituait le vêtement de l'éternité pour recouvrir les momies. Le lin se retrouvait aussi à cette époque dans les filets de pêche, les cordes ou encore dans les voiles des navires.

L'artisanat du lin trouve sa première impulsion en France à l'époque de Charlemagne et se généralise au 11<sup>ème</sup> siècle. La tapisserie de Bayeux en lin renseigne sur les conditions de vie de ce temps et est l'illustration la plus connue du lin à cette époque.

Au 19<sup>ème</sup> siècle, le tissage et le filage du lin entrent dans une ère d'industrialisation mais l'apparition des textiles coton et synthétiques à moindre coût a fait par la suite décliner l'usage de la fibre de lin. Aujourd'hui, sa culture et sa transformation sont industrialisées, mais le lin n'a pas perdu pour autant son caractère noble et naturel, conjuguant tradition et modernité. En France, l'industrie du lin est principalement orientée pour la production des longues fibres décimétriques (filasse) qui sont les plus valorisées avec un prix qui fluctue beaucoup suivant les années. La filasse s'est par exemple vendue à son prix le plus bas autour de 1,20 €/kg en 2009 pour remonter à 1,50 €/kg en 2010 et à 2 €/kg en 2011 (Source Saneco). Les applications de la filasse se retrouvent principalement dans



l'habillement, le linge de maison et l'ameublement. Les fibres courtes centimétriques (étoupes) considérées comme un sous-produit ont quant à elles un prix inférieur à 1 €/kg et sont plutôt utilisées dans le domaine de la papeterie et pour la fabrication des textiles de moins bonne qualité (ou des textiles mélangés). Aujourd'hui, près de 10 % des fibres de lin sont dédiées aux débouchés techniques pour l'industrie de l'automobile, la construction, les équipements de sport, le nautisme et l'isolation.

### ***1.1.3 La culture du lin : une plante écologique***

Il existe de multiples variétés de lin, mais une dizaine sont actuellement favorisées car jugées intéressantes pour des applications textiles. Les variétés de lin sont généralement sélectionnées en fonction du rendement paille à l'hectare, de la richesse en fibres longues et de la résistance de la plante à la verse. Mais le terroir, ainsi que les conditions climatiques, pourraient avoir plus d'influence que la variété sur les paramètres énoncés plus haut, ainsi que sur la qualité des fibres obtenues. Le lin est considéré comme une plante écologique car elle ne nécessite pas d'irrigation et a très peu de besoins en engrais ou en traitements phytosanitaires pendant tout son cycle végétatif. En revanche, pour éviter le phénomène de verse, des régulateurs de croissance chimiques sont parfois ajoutés.

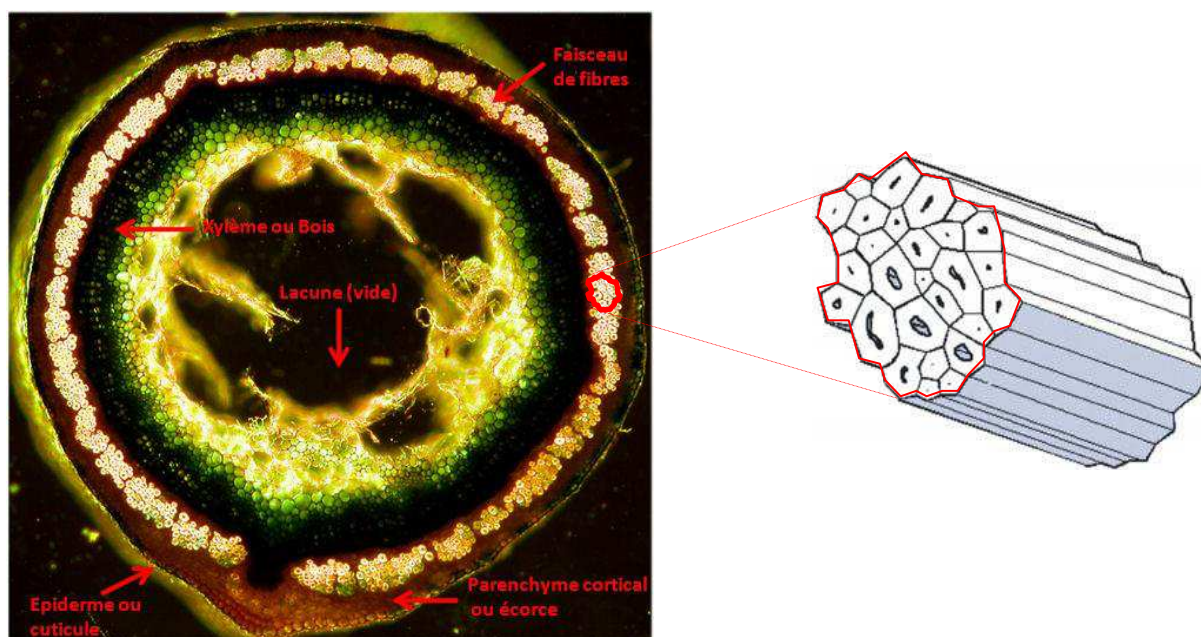
Les étapes de la culture du lin sont illustrées par les photos de la Figure I.3. Après avoir été semé au printemps, le lin connaît une croissance rapide en une centaine de jours. Quelques semaines plus tard, en mai, le lin mesure déjà entre 10 et 15 cm et commence alors une phase de croissance rapide d'une dizaine de jours qui va être déterminante pour la longueur de la tige. Si les conditions météorologiques le permettent, la plante peut croître de plusieurs centimètres par jour jusqu'à atteindre une hauteur de 70 à 80 cm. En juin a lieu la floraison qui se déroule environ sur une semaine. Mais la fleur de lin est très éphémère et sa durée de vie n'est que de quelques heures. Les pailles de lin parvenues à maturité en juillet sont ensuite arrachées et déposées au sol en andains.



**Figure I.3.** La culture du lin : semis, floraison et arrachage (photographies ©Vincent Lappartient pour la CELC)

### ***1.1.4 Extraction des fibres de lin : de la tige à la filasse***

Les fibres de lin et de chanvre sont souvent appelées dans la littérature les fibres libériennes (« bast fibres » en anglais) car elles sont issues d'un tissu périphérique de la tige appelé le liber, situé entre l'écorce et le bois de la tige qui contient les parties ligneuses. Une coupe transversale d'une tige au microscope révèle sa structure et la présence des fibres sous forme de faisceaux (Figure I.4). La cuticule localisée à l'extérieur de l'épiderme protège la plante des agents pathogènes et constitue une barrière évitant une évaporation trop importante de l'humidité [Akin et *al.* (2001)].



**Figure I.4.** Coupe transversale d'une tige de lin et localisation des faisceaux de fibres

Figure adaptée de [Alix (2009)] et [Da Silva (2008)]

Pour extraire les faisceaux de fibres de la tige, plusieurs méthodes d'extraction existent (mécaniques, chimiques, enzymatiques, thermiques ou une combinaison de celles-ci). Seule la voie classique, la plus utilisée pour extraire les fibres de lin, sera expliquée dans les paragraphes à venir. Elle comprend deux étapes principales : le rouissage et le teillage. Une étape complémentaire de peignage permet d'affiner encore davantage les faisceaux de fibres et d'isoler de façon plus fine les fibres longues des fibres courtes afin qu'elles soient filées plus facilement. Ces étapes sont illustrées par la Figure I.5 et expliquées par la suite.



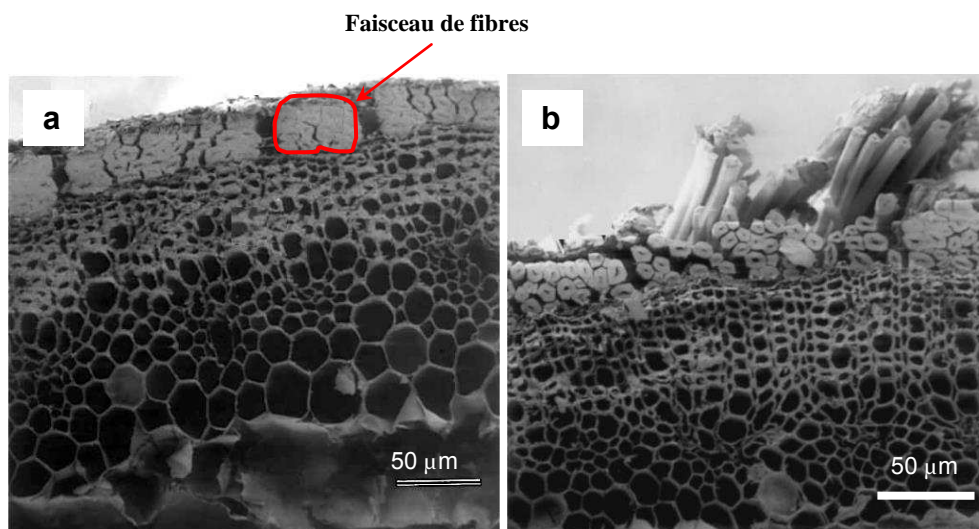
**Figure I.5.** Les étapes d'extraction du lin et de préparation à la filature : rouissage, teillage et peignage

(photographies ©Vincent Lappartient pour la CELC)

### ➤ Rouissage

Le rouissage est la macération que l'on fait subir aux tiges afin de favoriser la séparation de l'écorce de la tige, et d'accéder aux fibres. Il se fait aujourd'hui à terre et consiste à laisser au champ les andains de pailles quelques semaines en août et/ou septembre. L'alternance des pluies, des rosées, des vents et du soleil favorise la prolifération sur les tiges de bactéries et de champignons. Ces microorganismes provenant du sol attaquent alors l'écorce des tiges et provoquent la dégradation des

lamelles mitoyennes (aussi appelées ciment pectique) qui lient les fibres au sein des faisceaux. Les fibres commencent alors à se désolidariser comme cela est observé sur la Figure I.6.



**Figure I.6.** Photos de microscopie optique de la section d'une tige de lin. (a) Tige non rouie. (b) Tige rouie présentant un début de séparation des faisceaux de fibres [Akin et *al.* (2001)]

L'étape du rouissage est cruciale et impacte la qualité des fibres (finesse, résistance). En effet, si les tiges ne sont pas assez rouies, leur extraction lors du teillage devient plus difficile et nécessite des contraintes et des sollicitations plus fortes, ce qui peut diminuer leurs performances mécaniques [Jauneau et *al.* (1997)]. Un rouissage trop important conduit en revanche à l'obtention de fibres de couleur grisâtre avec une résistance amoindrie. Le rouissage au champ est non contrôlable et est tributaire des conditions météorologiques. Le contrôle du rouissage et sa mesure apparaissent donc comme un enjeu pour pouvoir être capable de maîtriser la qualité des fibres. Dans ce but, des rouissages enzymatiques sont développés depuis de nombreuses années, mais leur prix de revient est actuellement trop important pour pouvoir concurrencer la méthode naturelle et présenter un rapport qualité/prix suffisant.

### ➤ Teillage

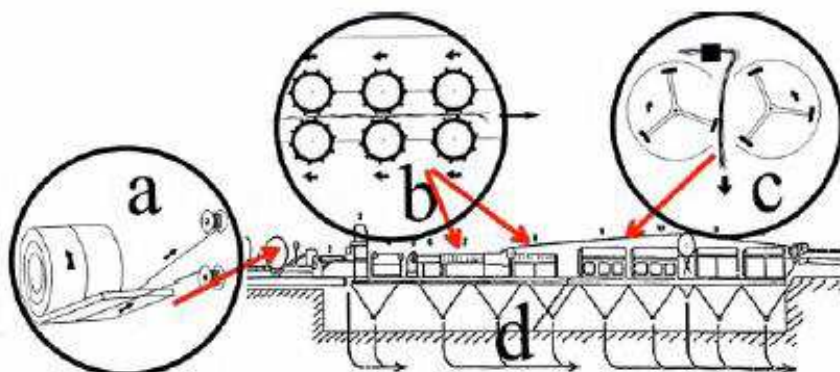
La paille est ensuite mise en balle et soumise à une première série d'opérations mécaniques permettant trois actions principales [Meirhaeghe (2011)] :

- La décortication consiste à désolidariser la matière ligneuse de la fibre libérienne.
- La séparation permet de séparer les différentes fractions végétales obtenues.
- L'affinage se focalise sur les faisceaux afin de réduire le nombre de fibres unitaires par faisceau. Il permet aussi de continuer à dégommer le ciment pectique qui recouvre encore les faisceaux de fibres.

La Figure I.7 schématise une ligne de teillage propre au lin. Les balles de pailles de lin sont tout d'abord déroulées et les tiges alignées sont étirées avant d'être décortiquées par des rouleaux broyeurs. Ces rouleaux cannelés fractionnent l'écorce et les anas (partie ligneuse) qui sont évacués par voie pneumatique. Des turbines munies de couteaux viennent alors frapper et frotter les faisceaux de fibres,

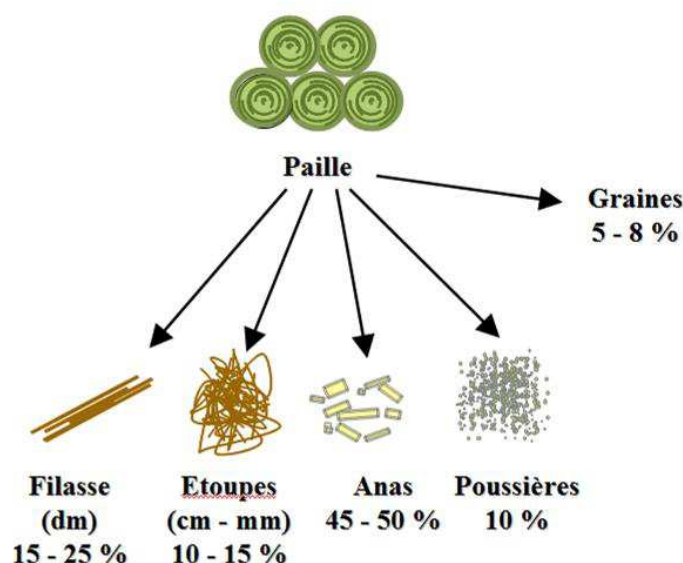


afin de les affiner et de séparer les fibres longues (la filasse) des fibres plus courtes moins résistantes (les étoupes). Ces turbines permettent aussi de favoriser l'élimination des anas préalablement fractionnés [Chevalier (2009)].



**Figure I.7.** Schéma des principales étapes d'une ligne de teillage : a) ouverture de la balle et préparation de la nappe, b) action des rouleaux broyeurs, c) action des turbines de teillage, d) évacuation des étoupes et des anas [Pasila (2004)]

Les proportions massiques des fractions végétales obtenues sont présentées sur la Figure I.8.



**Figure I.8.** Schéma des fractions végétales issues de la paille de lin avec leur rendement (Source FRD)

Les principales fractions obtenues sont en photographie sur la Figure I.9 (filasse, étoupes et anas). Les fibres issues de la filasse mesurent une cinquantaine de centimètres et sont relativement alignées et homogènes. Les étoupes sont beaucoup plus courtes et rêches, elles sont en vrac et polluées avec des anas. Elles peuvent être retravaillées à l'aide de secoueurs pour être ensuite transformées en fils ou pour des applications techniques (non-tissés aiguilletés, laines d'isolation...). La qualité de la filasse obtenue est très variable et dépend principalement des conditions pédoclimatiques, du

rouissage, de l'humidité des tiges et des paramètres de sollicitations mécaniques lors du teillage [Chevalier (2009)]. Une nomenclature élaborée par le Comité Interprofessionnel de la Production Agricole du Lin (CIPALIN) est constituée de cinq notes attribuées à la filasse de façon organoleptique en fonction de cinq critères : sa nature (rugosité..), sa finesse, sa couleur, sa solidité et son homogénéité. La filasse est principalement utilisée à des fins textiles, les autres applications concernent l'élaboration de non-tissés hydroliés ou de fils/rovings à destination des tissus techniques. Les anas sont quant à eux utilisés principalement pour la fabrication de panneaux agglomérés, de litières et pour le paillage, alors que les poussières servent de fertilisants.



**Figure I.9.** Photographie des fractions végétales issues du teillage : filasse, étoupes et anas. La barre noire sur les photos représente 5 cm (photographies © FRD).

Dans le cas d'applications textiles ou de renforts textiles pour les composites, une seconde transformation, le peignage, est effectuée sur la filasse. Les faisceaux de fibres sont parallélisés et divisés de plus en plus finement à l'aide de peignes garnis d'aiguilles. La filasse est ainsi transformée en rubans doux et lustrés prêts à être filés. Pour les étoupes, l'étape de transformation suivante est appelée cardage et permet l'obtention d'un voile de fibres pour des applications non-tissés aiguilletés.

### ***1.1.5 Structure des fibres de lin : de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique***

Dans les paragraphes à venir, le raisonnement pour décrire les fibres de lin et leur structure est inverse à celui de la partie précédente où l'on partait de la structure la plus large (la tige) pour en extraire les faisceaux (Figure I.4). Cette fois, c'est l'échelle la plus petite qui est abordée en premier lieu avec la description des molécules de cellulose pour remonter ensuite à l'échelle macroscopique avec le développement des parois cellulaires et des fibres. En guise d'introduction de cette partie, le schéma de la Figure I.10 retrace les différentes échelles entrant en jeu dans la structure des fibres de lin et résume les principales dimensions des éléments constituant les fibres. Ce schéma sert de base aux explications données dans les parties suivantes.

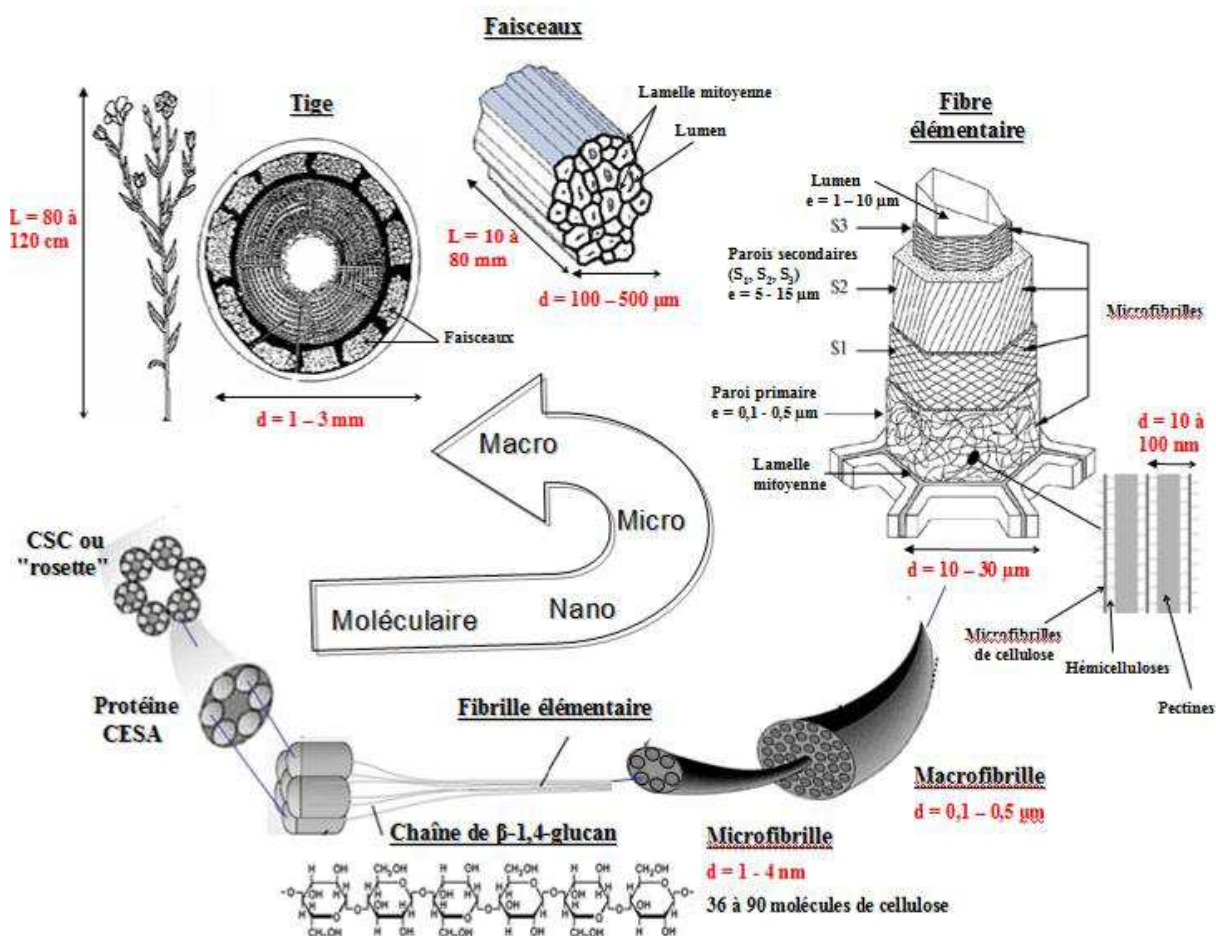


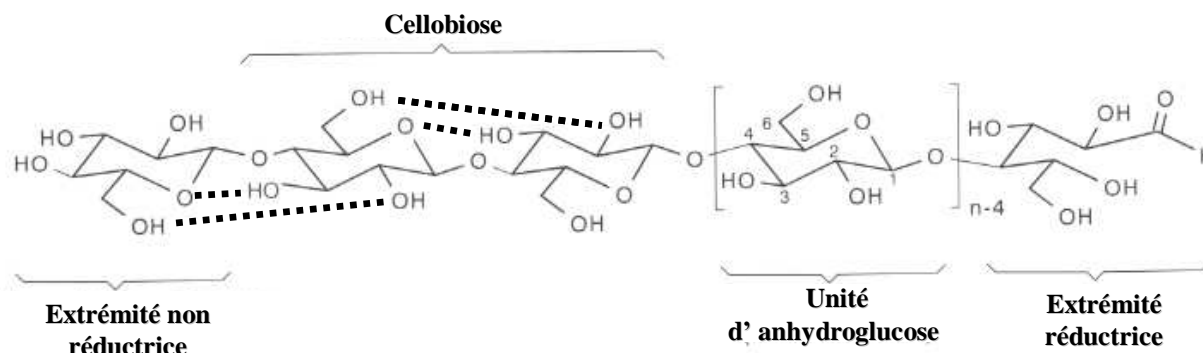
Figure I.10. Structure des fibres de lin : de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique

### ➤ La cellulose : l'échelle moléculaire (Å)

La cellulose est le polysaccharide incontournable de toutes les fibres végétales puisqu'il y est présent systématiquement dans des proportions très variables en fonction des espèces. C'est en 1834 qu'Anselme Payen isole des parois cellulaires du bois une substance qui peut se décomposer en glucose comme l'amidon. Il baptise alors cette substance la cellulose. Il s'agit de la matière organique la plus abondante sur terre ; sa production annuelle synthétisée par la nature est estimée à  $10^{10}$ - $10^{11}$  tonnes [Hon (1994)]. A titre indicatif, chaque arbre en produirait près de 20 g par jour. La cellulose joue un rôle architectural et permet aux végétaux de renforcer leur structure et de leur assurer un bon maintien.

La cellulose est un homopolymère linéaire de formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , constitué d'unités adjacentes de D-Anhydroglucopyranose (AGU) reliées entre elles par des liaisons  $\beta$ -1,4 glycosidiques (Figure I.11). Les AGU adoptent plus facilement la conformation chaise équatoriale, conformation stérique la plus stable avec les trois groupes hydroxydes dans le plan du cycle pyranose et les hydrogènes en position verticale. Ces groupes hydroxydes sont impliqués dans des liaisons hydrogènes intramoléculaires représentées par des pointillés sur la Figure I.11. Ces liaisons hydrogènes participent à rendre la chaîne de cellulose plus rigide avec une énergie de 25 kJ/mol contre 0,15 kJ/mol pour des forces de van der Waals et 460 kJ/mol pour des liaisons O-H covalentes. La conformation chaise du

cycle pyranose ainsi que les liaisons glycosidiques favorisent également la conformation linéaire de la molécule ainsi que sa rigidité [Krässig (1993)]. Le nombre des unités AGU représente le degré de polymérisation (DP) et il varie énormément en fonction des plantes. Le DP de la cellulose des fibres de lin a été déterminé expérimentalement égal à 8 000 [Shultz et Marx (1958)].



**Figure I.11.** Structure moléculaire de la cellulose. Schéma adapté de [Klemm et *al.* (1998)]

#### ➤ Les microfibrilles : un assemblage de chaînes de cellulose (nm)

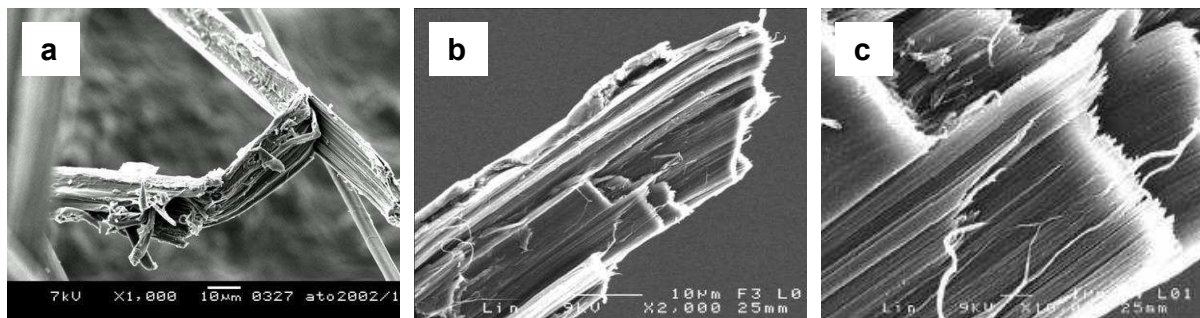
Après l'échelle moléculaire, la structure des fibres végétales peut être abordée avec le niveau supra moléculaire qui décrit l'aggrégation des chaînes de cellulose en entités plus importantes (fibrilles élémentaires, cristallites élémentaires, microfibrilles...).

La synthèse de la cellulose est connue pour être orchestrée par de nombreux complexes situés dans la membrane plasmique de la cellule. Ces complexes nommés « complexes cellulose synthase » (CSC) ou « rosettes » sont de véritables filières enzymatiques coordonnant l'extrusion parallèle et la cristallisation des chaînes de  $\beta$ -1,4-glucane. Ils ont été pour la première fois appelés « rosettes » et identifiés par Brown et Montezinos en 1976, puis par Mueller et Brown en 1980, comme étant associés à la production des microfibrilles. Les CSC sont composés de six sous-unités, elles mêmes constituées de six protéines « CESA » capables de produire chacune une molécule de cellulose (Figure I.10). Dans la plupart des plantes, les CSC sont donc des complexes composés de trente six protéines CESA pouvant a priori synthétiser une trentaine de chaînes de cellulose [Lerouxel et *al.* (2006), Saxena et Brown (2005)].

Les six chaînes adjacentes produites par une des six-sous unités des CSC entrent en interaction du fait des forces de van der Waals puis elles forment des liaisons hydrogènes intermoléculaires [Cousin et Brown (1995, 1997)]. Cette « coagulation » des chaînes crée alors une entité appelée fibrille élémentaire qui est la base de la structure fibrillaire d'une fibre cellulosique commune à toutes les espèces. Peu à peu, ces fibrilles s'associent elles mêmes en des structures de plus en plus larges pour former les microfibrilles et les macrofibrilles, qui vont ensuite modeler les parois cellulaires. Les microfibrilles sont le résultat de la production en cellulose d'un complexe CSC et elles exhibent de larges différences morphologiques en fonction des structures possibles des CSC propres à chaque espèce. Il existe parfois une confusion dans la littérature entre la notion de fibrille élémentaire et de microfibrille. La section de ces dernières a été estimée à 1 - 4 nm pour des fibres de lin grâce à des clichés de microscopie électronique à transmission [Näslund et *al.* (1988)].

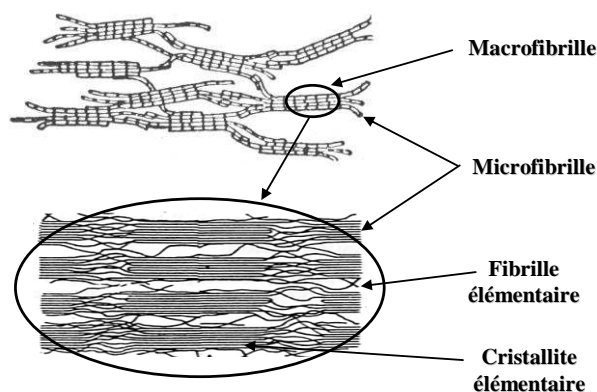


Ce sont principalement les liaisons hydrogènes intermoléculaires permises par la proximité des chaînes linéaires extrudées par le même complexe CSC qui confèrent à la cellulose une grande capacité à s'organiser en fibrilles et à cristalliser. De ce fait, la cellulose cristalline native (cellulose I) possède un très bon module d'élasticité avoisinant les 140 GPa [Nishino et *al.* (1995)]. La structure fibrillaire des fibres de lin peut être mise en évidence par différentes techniques d'observation et est illustrée sur la Figure I.12 avec des clichés de microscopie électronique à balayage (MEB).



**Figure I.12.** Mise en évidence de la structure fibrillaire des fibres de lin par des observations MEB. (a) Fibre de lin fendue [Bos (2004)]. (b) Faciès de rupture d'une fibre de lin après un test de traction [Baley (2002)]. (c) Grossissement de la photo (b) [Baley (2002)]

La cellulose est un polymère semi-cristallin avec un fort taux de cristallinité. Pour les fibres de lin, le taux de cristallinité pourrait varier de 55 à 91 % selon plusieurs études recensées par Thuault (2011). Un modèle développé par Hearle en 1958 propose une structure continue dite en « frange fibrillaire » dans laquelle des fibrilles élémentaires moins ordonnées (parties amorphes) alternent avec des fibrilles très ordonnées (régions cristallines). Ainsi, les cristallites élémentaires correspondent à des zones des microfibrilles pour lesquelles les fibrilles élémentaires sont très bien alignées, parallèles et distantes d'environ 1 nm [Baley (2002)], alors que des interstices apparaissent entre les fibrilles pour les zones moins ordonnées (Figure I.13). De même, à une échelle plus large, des vides sont présents entre les microfibrilles et entre les macrofibrilles, créant un certain désordre dans la structure. Dans les zones d'ordre, les microfibrilles seraient distantes les unes des autres de 10 nm d'après Baley (2002) et de 100 nm d'après Emons (1989).

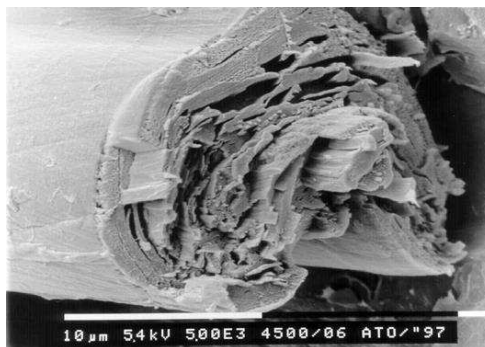


**Figure I.13.** Représentation du modèle en « frange fibrillaire » de la structure des fibres végétales.  
Schéma adapté de [Krässig (1993)]



➤ **Les fibres : une superposition de parois cellulaires ( $\mu\text{m}$ )**

Les fibres de lin cellulosiques peuvent aussi être appréhendées d'un point de vue macrostructural avec la description de l'arrangement des microfibrilles et des macrofibrilles de cellulose et de leurs interactions avec les autres constituants pour former la cellule fibrillaire différenciée. Une fibre de lin est en effet un matériau multi-couches constitué de parois cellulaires et de différentes lamelles concentriques qui sont bien visibles sur la Figure I.14.



**Figure I.14.** Micrographie MEB d'un faciès de rupture d'une fibre de lin - Mise en évidence de la structure en couches concentriques de la paroi secondaire [Bos et *al.* (2002)]

La première période de la croissance des fibres est la phase d'élongation. Les fibres s'allongent avec un premier dépôt des microfibrilles de cellulose par les CSC et la formation d'une paroi externe très fine d'une épaisseur d'environ 0,1 - 0,5  $\mu\text{m}$ . Cette paroi externe, dite paroi primaire, enveloppe alors le protoplasme et le noyau. Elle est connue pour être poreuse et élastique. Elle se compose de nombreux composants (pectines, hémicelluloses, lignines, protéines, acides phénoliques...) et contient entre 8 et 14 % de cellulose [Baley (2003)]. Les microfibrilles de cellulose sont orientées de façon aléatoire. Elles sont fortement liées par des liaisons hydrogène aux hémicelluloses qui constituent une sorte d'interphase et aident les microfibrilles à se positionner dans une matrice pectidique amorphe très similaire à la matrice de la lamelle mitoyenne (zone présente sur la surface des fibres) (Figure I.10).

Après la première phase d'élongation, l'épaisseur de la cellule augmente avec un nouveau dépôt des microfibrilles de cellulose pour la synthèse d'une paroi plus épaisse, dite paroi secondaire. Cette paroi constitue la majeure partie du volume de la fibre (5 à 15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) et se décompose elle-même en trois sous parois  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  comme illustré sur le schéma récapitulatif de la Figure I.10. Ces sous-couches se différencient par leur épaisseur et par l'orientation des microfibrilles. Celles-ci se déroulent en spirale hélicoïdale autour de l'axe de la fibre et forment un angle  $\theta$  (angle microfibrillaire) par rapport à celui-ci. Pour les fibres de lin, la richesse de cette paroi secondaire en cellulose (de 65 à 85 %) [Thuault (2011)], et l'angle microfibrillaire très faible de la paroi  $S_2$  (10°C) [Mukherjee et Satyanarayana (1986)] leur confèrent une très bonne résistance mécanique.

A la fin de cette biosynthèse, la cellule meurt et une cavité centrale plus ou moins étroite en fonction de la maturité de la plante demeure. Cette cavité, le lumen, assure la circulation de l'eau dans la fibre. Le diamètre du lumen (de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ ) augmenterait avec le diamètre des fibres de lin (de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$ ) [Charlet et *al.* (2010)]. Cependant, le diamètre des fibres de lin est loin d'être homogène et il varie énormément le long d'une fibre élémentaire avec un écart-type qui peut atteindre

20 %. Il a également été montré que des différences morphologiques existent entre les fibres selon leur localisation dans la tige. Ainsi, le diamètre des fibres basales a été mesuré comme étant plus fort que celui des fibres médianes et apicales de la tige, qui sont plus fines mais aussi plus longues. Ces résultats morphologiques pourraient être reliés aux conditions de croissance des fibres. En effet, les fibres situées à la base de la tige se développent en premier quand les conditions climatiques sont les plus mauvaises [Charlet *et al.* (2009)].

Les fibres de lin font partie des fibres végétales les plus riches en cellulose avec un taux de 64 à 85 % de la masse totale. En compilant plusieurs résultats, Thuault (2011) a recensé qu'une fibre de lin contient également 5 à 20 % d'hémicellulose, 2 à 20 % de pectines, 2 à 5 % de lignine, 8 à 10 % d'eau ainsi que des protéines et des cires (< 2 %). Les fibres de lin n'ont pas toutes la même composition. La proportion des différents composants dépend de la variété du lin, des conditions de culture de la plante, de sa maturité, de la qualité des opérations d'extraction, et bien sûr de la méthode suivie pour réaliser les mesures. En outre, il a été montré que des différences de composition peuvent exister entre des fibres extraites soit au sommet, soit au milieu, soit au pied des tiges [Charlet *et al.* (2009)]. Une description plus détaillée de la composition chimique et de l'architecture des fibres de lin est donnée par Morvan *et al.* (2003).

#### ➤ **Les faisceaux : une juxtaposition de fibres élémentaires**

Les fibres unitaires de lin sont assemblées en une structure plus large appelée faisceau qui a la forme d'un fuseau très allongé avec un diamètre plus étroit aux extrémités [Baley (2002)]. Généralement, les faisceaux ont une section comprise entre 100 et 500  $\mu\text{m}$ . Ils comprennent une vingtaine de fibres unitaires liées entre elles par des ciments pectidiques qui forment une interphase nommée lamelle mitoyenne (Figure I.10). Les pectines présentes à 90 % dans cette jonction entre les cellules assurent la cohésion du faisceau [Jauneau *et al.* (1997), Stuart *et al.* (2006)]. La lignine également présente dans la lamelle mitoyenne pourrait aussi participer à renforcer cette cohésion [Oksmann *et al.* (2009)].

### ***I.1.6 Les défauts des fibres de lin***

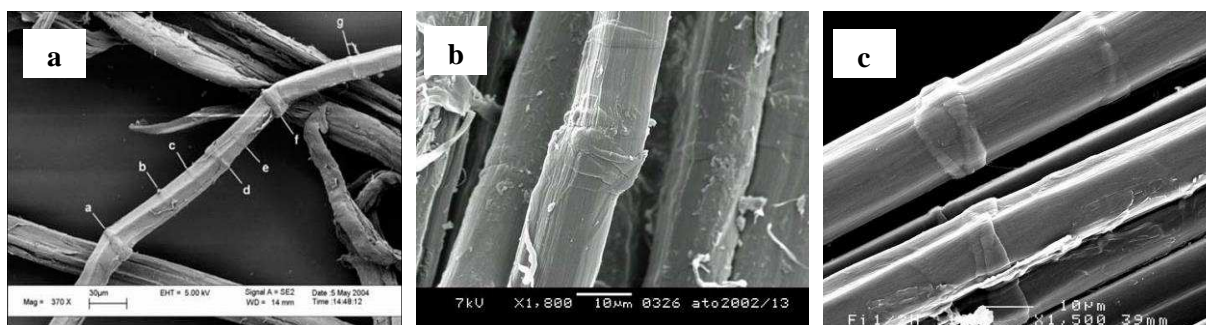
#### ➤ **Description des défauts**

Certaines fibres végétales comme le lin et le chanvre exhibent des défauts plus ou moins marqués à leur surface et essentiellement dans le sens transversal. Ces défauts se retrouvent également dans le bois et ils rappellent fortement ceux présents sur certaines fibres synthétiques constituées de polymères très orientés (polyéthylène, aramide...). Les origines et les caractéristiques de ces défauts dans les fibres de bois ont été résumées par Nyholm *et al.* (2001). Hugues (2012) a actualisé et généralisé ces observations aux cas des fibres végétales.

En fonction du contexte et de leur sévérité, ces défauts ont été répertoriés par de nombreuses terminologies. Ils ont été qualifiés de nœuds, genoux, dislocations, microcompressions, zones de microflambage, bandes de glissements, bandes de cisaillement et le terme « kink band » est souvent utilisé en anglais. Par la suite, les termes de défauts, dislocations et genoux seront utilisés pour décrire les défauts transversaux. Le terme de genou est apparu naturellement pour les décrire car la fibre prend

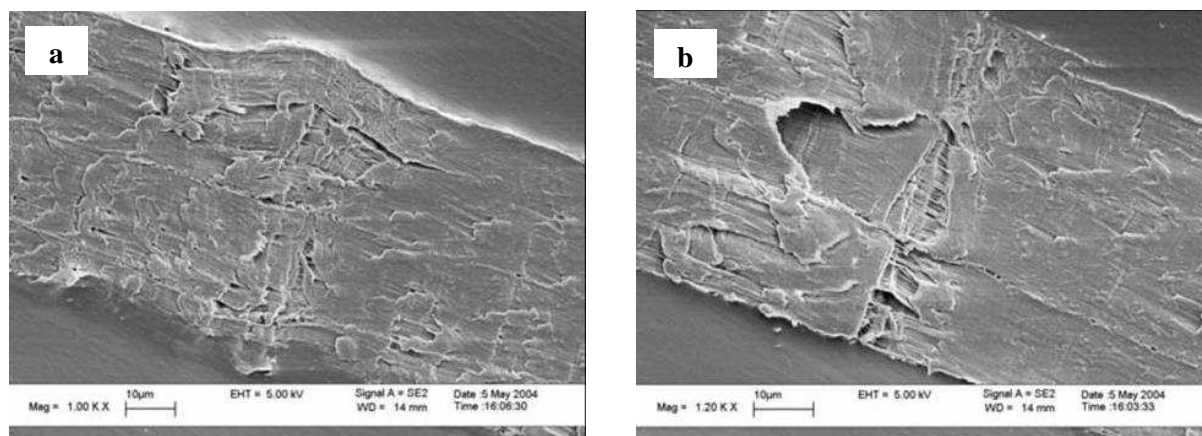
la forme similaire d'un genou lorsqu'une dislocation est marquée et apparente à la surface de la fibre (Figure I.15b).

Les défauts visibles à la surface sont souvent répartis le long des fibres de façon hétérogène et ils s'étendent généralement sur l'ensemble de la largeur de la fibre (Figure I.15a). Toutefois, une longueur moyenne de  $101\ \mu\text{m}$  ( $\pm 39\ \mu\text{m}$ ) a déjà été déterminée entre deux défauts apparents d'une fibre de lin [Baley (2004)]. Ces défauts ne sont pas tous aussi marqués et leur étalement sur la longueur est variable (Figure I.15c). De plus, ils sont très souvent placés au même niveau sur les fibres issues d'un même faisceau (Figure I.15c).



**Figure I.15.** Observation par microscopie électronique à balayage de défauts transversaux sur des fibres de lin et de chanvre. (a) Répartition et sévérité variables des défauts le long d'une fibre de chanvre [Wang et Wang (2005)]. (b) Présence d'un défaut marqué formant un genou [Bos (2004)]. (c) Exemple de fibres issues du même faisceau et révélant un défaut dans la même zone [Baley (2004)]

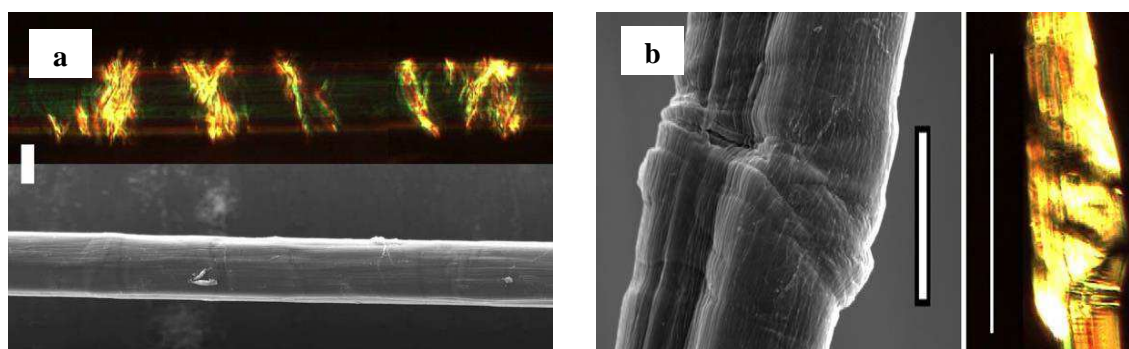
D'après Bergfjord et *al.* (2010), la première description des dislocations dans les parois cellulaires serait à attribuer à von Höhnelt (1884). Mais, bien que ce phénomène soit connu depuis plus de 100 ans, la structure des parois cellulaires au niveau de ces dislocations reste très peu décrite. Les dislocations correspondent à des zones où la direction des microfibrilles (angle microfibrillaire) diffère par rapport à celle des parois cellulaires avoisinantes ce qui crée une discontinuité dans l'alignement des microfibrilles. La Figure I.16 montre les coupes dans la direction longitudinale de deux fibres unitaires de chanvre observées au MEB. Un genou est visible sur la Figure I.16a, où l'on observe le glissement des parois cellulaires. La Figure I.16b illustre une autre dislocation transversale qui n'a pas mené au glissement des parois mais qui a provoqué une fissure sur toute la largeur de la fibre. Selon les observations de Bos et Donald (1999), les dislocations se forment dans la paroi secondaire avec le développement de fissures interrompues par d'épaisses fibrilles, visibles également sur la Figure I.16b. Si ces dislocations sont importantes, elles font flamber la paroi primaire avec la formation d'un genou qui devient cette fois perceptible à la surface de la fibre.



**Figure I.16.** Observations de fibres de chanvre unitaires vues en coupe longitudinale au MEB. (a) Dislocation des microfibrilles de cellulose au niveau d'un genou. (b) Dislocation des microfibrilles de cellulose au niveau d'un défaut transversal [Wang et Wang (2005)]

Il a été observé que la cellulose est plus sensible à l'hydrolyse acide et à l'hydrolyse enzymatique au niveau des dislocations [Thygesen (2007), Thygesen et *al.* (2011), Hänninen et *al.* (2012)]. Sur la base de cette observation, les dislocations sont supposées être plus riches en zones amorphes ou en cellulose moins ordonnée. Cette hypothèse a été soutenue par des analyses infrarouge à transformée de Fourier. Un taux de cristallinité d'environ 41 % a alors été déterminé dans la zone d'une dislocation contre 48 % dans une zone autour [Dai et Fan (2011)]. D'autres études ont exploré la microspectroscopie Raman polarisée pour confirmer que les microfibrilles de cellulose sont bien orientées différemment dans les dislocations et que cette orientation est moins homogène que dans les autres parties des fibres [Thygesen et Gierlinger (2013)].

Grâce à leurs propriétés biréfringentes différenciantes, les dislocations peuvent être révélées facilement par la microscopie optique polarisée (Figure I.17).



**Figure I.17.** Visualisation de dislocations sur des fibres unitaires de chanvre : comparaison entre le MEB et le microscope optique polarisé. (a) Apparition de certaines dislocations sur le cliché de microscopie optique polarisée qui ne sont pas présentes sur celui du MEB (la barre blanche correspond à 20 µm). (b) Large dislocation formant un genou [Thygesen et *al.* (2006)]

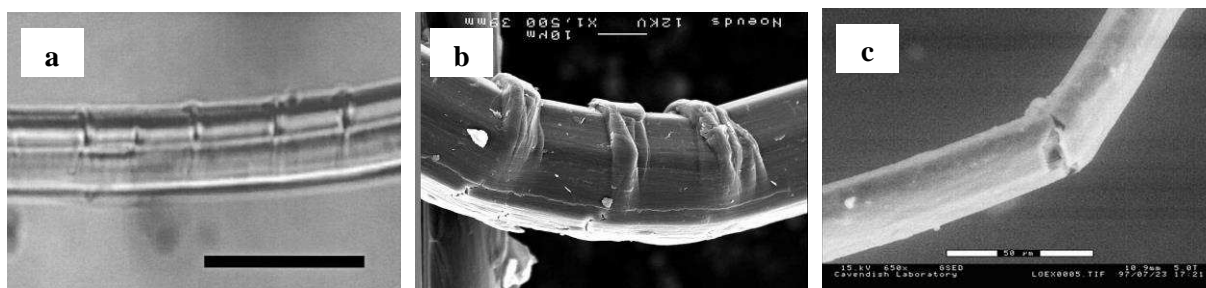
Comme déjà mentionné, les chaînes de cellulose de la paroi secondaire du lin sont principalement alignées avec un angle microfibrillaire de 10°C par rapport à l'axe de la fibre. Ainsi en microscopie optique polarisée, des extinctions vont avoir lieu quand les microfibrilles de cellulose sont

parallèles avec l'une des directions de vibration de l'un des deux filtres polarisants. Comme les microfibrilles au niveau des dislocations ont un alignement différent, elles vont être alors facilement détectables. La comparaison de la Figure I.17a montre que les dislocations sont plus nombreuses et apparaissent plus clairement par microscopie optique polarisée que par MEB. Elles sont visibles sur les clichés MEB seulement si elles sont assez importantes pour résulter en un changement de topographie de la surface et de la paroi primaire des fibres. Sur la Figure I.17a, les dislocations ne sont pas suffisantes pour entraîner un glissement des parois cellulaires avec la formation d'un genou comme c'est le cas sur la Figure I.17b [Thygesen et *al.* (2006)]. Pour les fortes dislocations, le MEB semble cette fois mieux adapté pour visualiser en détail les déformations apparentes en surface.

Les dislocations présentes sur des fibres de lin et d'ortie ont été déjà quantifiées par microscopie optique polarisée comme représentant respectivement 11 et 39 % de la surface totale des fibres [Davies et Bruce (1998)]. Jusqu'alors, la description des défauts restait très qualitative et subjective. Thygesen et Hoffmeyer (2005) ont par la suite approfondi la méthode de Davies et Bruce et ont étudié les effets de l'intensité lumineuse et de l'angle que fait la fibre avec le polariseur. Ils ont rendu semi-automatique cette méthode afin de déterminer la proportion de dislocations dans une fibre de chanvre.

### ➤ Formation et origine des défauts

Le fort pourcentage de cristallinité de la paroi secondaire ainsi que son faible angle microfibrillaire ( $10^\circ$ ) sont en partie responsables de la forte rigidité de la fibre lorsqu'elle est sollicitée en traction dans le sens de sa longueur. En revanche, du fait de cette orientation des chaînes de cellulose, les propriétés mécaniques de la fibre dans le sens latéral sont elles plus faibles. Le module d'élasticité dans le sens transversal a été évalué par nanoindentation autour de 6 GPa pour des fibres de lin, alors que leur module d'Young déterminé par traction avait une valeur moyenne de 54 GPa, soit un rapport d'anisotropie autour de 9 [Bourmaud et Morvan (2009)]. Cette anisotropie rend la fibre très sensible à la formation de dislocations lorsqu'elle est soumise à des efforts de compression, de la même façon que le sont les fibres constituées de polymères très orientés. Des genoux ont été observés s'être formés pendant l'application de forces de compression sur des fibres de lin [Bos et *al.* (2002), Baley (2004)] (Figure I.18). Ces genoux apparaissent sur le côté de la fibre soumis aux forces de compression, alors qu'une fracture de la paroi primaire se déroule sur le côté de la fibre où sont appliquées les forces de tension (Figures I.18b et I.18c).



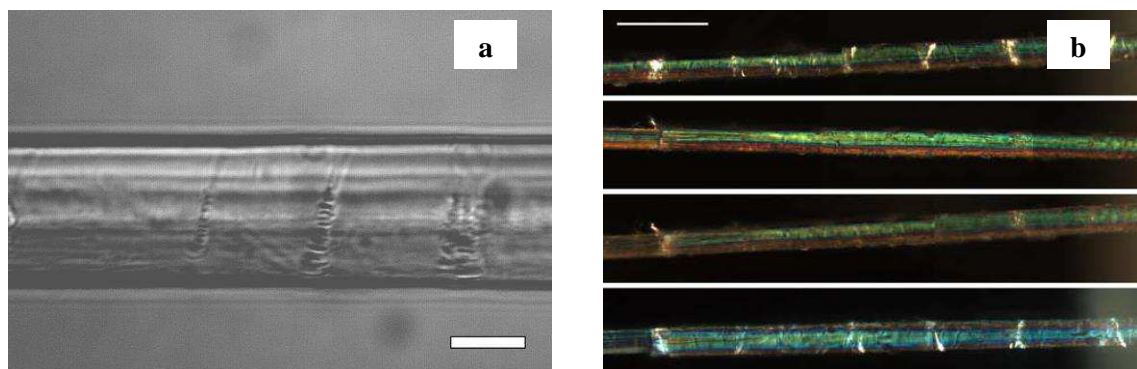
**Figure I.18.** Courbure de fibres de lin provoquant la création de défauts sur le côté de la fibre soumis aux forces de compression. (a) Cliché de microscopie optique - la barre noire représente 50  $\mu\text{m}$  [Bos et *al.* (2002)]. (b) Cliché de microscopie électronique à balayage - la barre blanche représente 10  $\mu\text{m}$  [Baley (2004)]. (c) Cliché de microscopie électronique à balayage - la barre blanche représente 50  $\mu\text{m}$  [Bos et Donald (1999)]

En raison de ce flambage de l'édifice fibrillaire provoqué par compression, la contrainte en compression axiale des fibres constituées de polymères très orientés est généralement très faible par rapport à leur contrainte en traction. Par contre, ce rapport pour le lin est plus élevé et a été déterminé autour de 80 % avec une contrainte en compression égale à 1 200 MPa et une contrainte en traction aux alentours de 1 500 MPa [Bos et *al.* (2002)]. Une des hypothèses avancées est que la fibre de lin étant elle-même un composite unidirectionnel, la contrainte en compression serait gouvernée par la contrainte à rupture de la matrice [Argon (1972)]. La présence de la matrice « polysaccharides et lignine » conférerait aux fibres de lin une meilleure stabilité et résistance face au développement de genoux par rapport aux fibres synthétiques qui n'ont-elles, pas de matrice [Hughes (2012)]. Une autre hypothèse possible est que le potentiel en contrainte en traction des fibres de lin n'est pas atteint du fait entre autre de la présence des genoux. Pour les fibres synthétiques telles que les fibres d'aramide, les genoux se forment pendant les essais de compression mais ils ne sont initialement pas présents sur les fibres comme c'est le cas des fibres de chanvre et de lin. Cette différence provient du caractère naturel des fibres et des opérations d'extraction nécessaires pour séparer les fibres du reste de la tige. En effet, pendant les étapes d'extraction mécanique (teillage, peignage), les fibres sont soumises à de larges efforts de compression et des genoux se forment. Cette supposition a été confortée récemment par une étude de Hänninen et *al.* (2012) qui ont observé que les défauts des fibres de lin augmentent jusqu'à un certain niveau au cours des étapes d'extraction. En effet, une fibre issue d'une tige non rouie et non teillée contient 27 % de défauts alors qu'une fibre issue d'une tige rouie, teillée et cardée en présente 37 %. Dans une autre étude, des fibres extraites manuellement de la tige ne présentent pas ces défauts, contrairement aux tiges extraites par les procédés industriels [Bos et *al.* (2002)]. Mais ce dernier résultat a été peu observé et les fibres de chanvre et de lin présentent généralement des défauts, même quand elles sont extraites à l'aide d'une pince à épiler. Il a été observé que le vent pendant la croissance du lin ainsi que le séchage des tiges avant extraction provoquent également une augmentation de la proportion de défauts sur les fibres (environ 20 % de la surface des fibres contre 12 % sans vent et sans séchage) [Thygesen et Asgharipour (2008)].

Pour les applications fibres courtes en tant que renforts des polymères thermoplastiques, il est préférable que les fibres ne soient pas cardées ni peignées car ces étapes d'affinage nécessaires à la filature augmentent le prix des fibres et entraînent des défauts supplémentaires. Il serait toutefois intéressant de comparer une fibre teillée et une fibre teillée et peignée pour voir dans quelle mesure les dommages occasionnés s'amplifient.

Si les fibres sont étirées après avoir été fléchies, alors les dislocations formées s'amenuisent [Bos et *al.* (2002)] et peuvent même disparaître [Thygesen et *al.* (2006)] (Figure I.19). Des microfibrilles épaisses traversant les fissures sont visibles sur la Figure I.19a comme sur la Figure I.16b. Lors de tests de traction, les dislocations initialement présentes sur la fibre disparaissent totalement lorsque 50 % de la contrainte finale est appliquée. Après 2 semaines, les dislocations ne sont pas réapparues sur la fibre mais elles le sont après 2 mois (Figure I.19b) [Thygesen et *al.* (2006)]. Même si un effet des défauts sur les propriétés mécaniques des fibres n'est pas toujours observé, il est certain que les défauts ne sont pas anodins dans la structure de la fibre. Ils ont également un impact sur les propriétés du composite car ils concentrent des niveaux de contraintes plus élevées lorsque le composite est soumis à une déformation. Ainsi, ces zones de faiblesse peuvent accélérer la propagation d'une fissure dans la matrice et faciliter la rupture du composite [Hughes et *al.* (2000), Eichhorn et *al.* (2000)].





**Figure I.19.** Observation de la disparition des défauts des fibres de lin après l'application d'une force de traction. (a) Cliché de microscopie optique d'une fibre étirée après un test de compression. La barre blanche représente 21.7 µm. [Bos et *al.* (2002)]. (b) Clichés de microscopie optique polarisée d'une fibre avant un test de traction (image du haut), et après le test de traction (respectivement juste après, 2 semaines après et 2 mois après). La barre blanche représente 100 µm [Thygesen et *al.* (2006)]

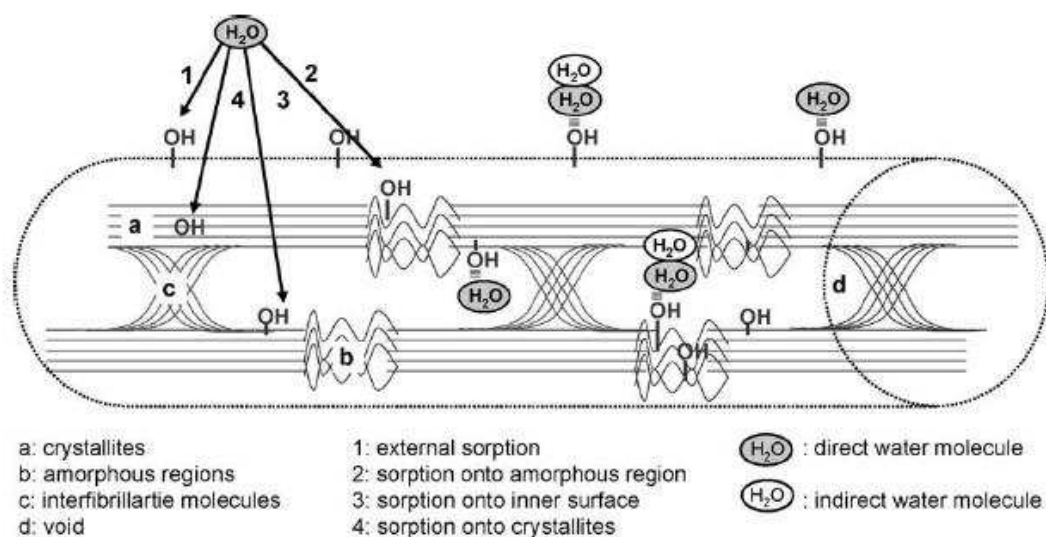
### ***I.1.7 Propriétés des fibres de lin***

#### **➤ Propriétés hygrométriques**

Les fibres cellulosiques sont connues pour être très hydrophiles et absorber facilement l'eau du fait de la présence de nombreux groupements hydroxyles sur les molécules constituant les fibres. Les fibres de lin sont composées d'ailleurs d'une proportion non négligeable d'eau (8 à 10 %).

Les mécanismes d'absorption d'eau par les fibres cellulosiques sont complexes. Pour la cellulose, les groupements hydroxyles sont impliqués dans de nombreuses liaisons intra et intermoléculaires mais ils attirent également les molécules d'eau. Peirce (1929) a introduit un modèle qui fait l'hypothèse de la présence de molécules d'eau directement adsorbées et d'autres indirectement. Les molécules d'eau peuvent s'absorber facilement sur les hydroxyles présents à la surface des fibres ou sur les hydroxyles des zones amorphes. Cette eau dite « libre » peut s'évaporer facilement. Par contre, d'autres molécules d'eau vont être absorbées au niveau des cristallites et de la surface interne des vides. Elles vont alors se retrouver piégées et liées au squelette de la fibre. Ces molécules d'eau qui s'infiltreront entre les chaînes de cellulose vont les écarter et favoriser leur glissement les unes par rapport aux autres en désorganisant les microfibrilles, ce qui va provoquer le gonflement des fibres. Cette eau dite « liée » correspond à des processus d'absorption et désorption plus lents que pour l'eau « libre ». Enfin, d'autres molécules d'eau peuvent aussi se combiner à l'eau déjà liée à la fibre (Figure I.20) [Okubayashi et *al.* (2004)].

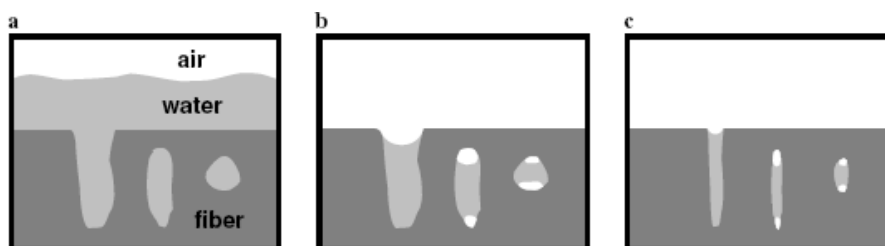
Les composés amorphes tels que les hémicelluloses, la lignine et les pectines ont aussi un fort impact sur le comportement hygrométrique des fibres. Les hémicelluloses avec de longues chaînes ramifiées et de nombreux groupes hydroxyles sont très hydrophiles, alors que la lignine est connue pour avoir plutôt des propriétés hydrophobes avec un effet barrière permettant à la fibre de rester hydratée. Ainsi, la composition de la fibre et notamment la quantité d'hémicellulose influence beaucoup la quantité d'eau présente. Et, comme discuté auparavant, la structure microporeuse des fibres conditionne également l'absorption d'eau.



**Figure I.20.** Représentation schématique de l'absorption d'eau: (1) surface externe de la fibre, (2) région amorphe, (3) surface interne des vides, (4) cristallinités [Okubayashi et *al.* (2004)]

Le taux d'humidité des fibres végétales est un paramètre important. La présence d'eau dans les fibres est susceptible de perturber les procédés de mise en œuvre avec la matrice thermoplastique en entraînant des variations volumiques ou encore une vaporisation de l'eau avec la création de porosités. Par la suite, si de l'eau s'infiltre dans le composite et que l'interface fibre/matrice n'est pas optimale, cette eau va pouvoir se lier aux fibres par diffusion. Les fibres vont alors gonfler et des efforts internes vont entraîner la formation de cavités et accélérer le vieillissement et l'adsorption d'eau des composites. De plus, les propriétés mécaniques des fibres peuvent être altérées par la présence d'eau comme on va le voir par la suite.

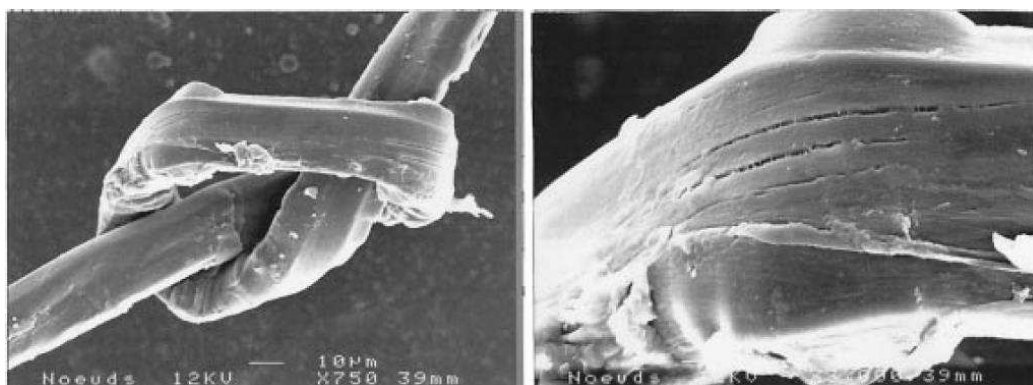
Ces raisons expliquent pourquoi les fibres cellulosiques sont généralement séchées juste avant d'être mises en œuvre avec les matrices thermoplastiques. Cependant, cette étape de séchage doit être menée avec attention. En effet, il est montré dans la littérature que, si les fibres sont séchées trop longtemps et/ou à une trop forte température, une contraction irréversible de leurs parois cellulaires se produit et aboutit à un changement irréversible des propriétés. Cette irréversibilité serait attribuée à la fermeture de pores dans la structure. Quand l'eau s'évapore et se retire de la surface des pores, la tension superficielle augmente, ce qui force les parois cellulaires à se rapprocher et à refermer les pores [Park et *al.* (2006)] (Figure I.21). Il se forme alors des liaisons hydrogènes à la surface, ce qui empêche la réouverture des pores. Ce phénomène appelé hornification a été observé pour des fibres de bois et rendrait les fibres moins déformables plastiquement et plus fragiles.



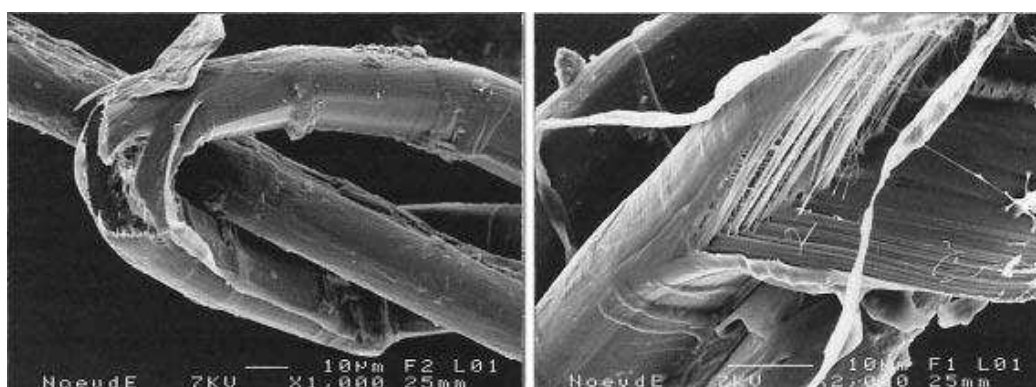
**Figure I.21.** Modèle de la fermeture des pores. Lorsque l'eau s'évapore, les parois des pores se rapprochent sous l'effet des forces capillaires créées par la forte tension de surface de l'eau [Park et *al.* (2006)]



Une autre explication avancée pour expliquer le changement irréversible des propriétés est la création de dommages lors du séchage des fibres [Baley et *al.* (2005)]. La Figure I.22b illustre bien cet endommagement subi par la fibre après un séchage de 14 h à 105°C. Ces images MEB montrent que lorsque la fibre séchée est tordue, d'importants dégâts apparaissent avec une décohésion entre les microfibrilles de cellulose et la matrice de constituants amorphes. En comparaison, une fibre de lin contenant 8 % d'eau révèle seulement de légères fissures lorsqu'elle est agencée de la même façon sous forme de nœud (Figure I.22a). Ainsi, l'endommagement accru sous contraintes serait dû à la désorption d'eau. Toutefois, ces phénomènes causés par le séchage n'ont pas été bien quantifiés dans la littérature et aucune information claire n'apparaît sur les conditions temps/température à partir desquelles apparaît une influence notable sur les propriétés des fibres.



(a) Fibre de lin présentant un taux d'humidité de 8,3 %



(b) Fibre de lin séchée pendant 14 h à 105°C

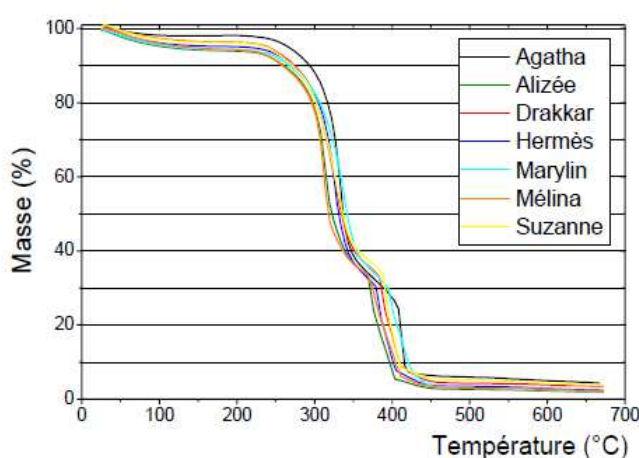
**Figure I.22.** Clichés MEB. Comparaison des dommages créés au sein d'une fibre lors de la formation d'un nœud. (a) Fibre humide. (b) Fibre séchée [Baley et *al.* (2005)]

### ➤ Propriétés thermiques

Contrairement aux fibres de verre qui peuvent résister facilement aux températures requises pour la préparation des composites thermoplastiques, les fibres végétales y sont beaucoup plus sensibles. Des analyses thermogravimétriques (ATG) sur des fibres de lin à une vitesse de chauffage de 10°C/min montrent que ces fibres commencent à perdre de leur masse et à se dégrader thermiquement à partir de 250-300°C [Destaing (2012)]. La décomposition de la cellulose se passe initialement dans les zones amorphes et interviendrait à partir de 300-350° (comme pour la lignine), alors que la décomposition des hémicelluloses se déroulerait à des températures inférieures à partir de

250°C. Cependant, ces températures de dégradation sont mal connues et diffèrent beaucoup selon les auteurs et selon les conditions de détermination.

Il est aussi observé que la décomposition du lin ne dépend pas de sa variété (Figure I.23). En revanche, elle dépend de la vitesse de la rampe en température et de l'atmosphère (inerte ou non) sous laquelle est réalisée l'ATG [Destaing (2012)]. Par exemple, pour une vitesse plus lente de montée en température de 2°C/min, la décomposition des fibres de lin débute plus tôt. Le paramètre temps est très important à considérer et l'apparition de la décomposition chimique est liée à un effet temps-température. Mais la perte des propriétés mécaniques des fibres apparaît probablement avant leur dégradation chimique et l'ATG ne permet pas de renseigner sur cela. Une détérioration de la contrainte à rupture en traction de fibres unitaires de lin a déjà été observée lors de l'exposition des fibres pendant plus de 30 minutes à 160°C. Pour des températures plus élevées de 220°C, la baisse en contrainte débutait en revanche dès 5 minutes d'exposition [Destaing et al. (2011)].



**Figure I.23.** Analyse thermogravimétrique de 7 variétés de lin (vitesse de 10°C/min) [Destaing (2012)]

### ➤ Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des fibres végétales dépendent de leur structure (orientation des microfibrilles, DP, structure du cristal, taux de cristallinité, pores...), de leur composition, de leur forme mais aussi des conditions de tests. Une relation empirique structure-propriétés a déjà été proposée par Mukherjee et Satyanarayana en 1986. Cette relation relie les propriétés mécaniques de la fibre au taux de cellulose, à l'angle des microfibrilles et à la taille des cellules.

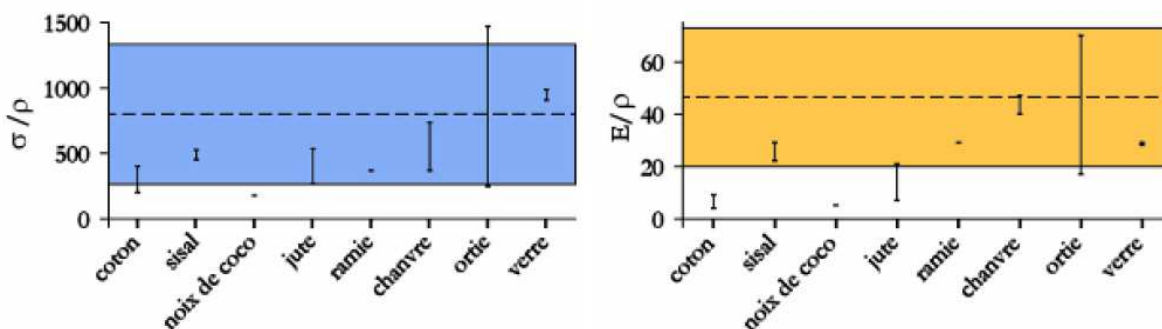
Le comportement mécanique des fibres unitaires de lin a été étudié par de nombreux auteurs. Mécaniquement, les fibres de lin font partie des meilleures fibres naturelles car elles sont riches en cellulose, polymère très rigide en raison de sa structure comme expliqué dans les parties précédentes ( $E = 140$  GPa). L'angle microfibrillaire très faible (10°) de la paroi S2 la plus épaisse des fibres est également responsable de ce bon comportement mécanique en rigidité/contrainte.

Contrairement aux fibres de verre, le début de la courbe de traction contrainte - déformation des fibres de lin n'est pas totalement linéaire, ce qui est expliqué par une déformation visco-élasto-plastique de la partie amorphe. La déformation des fibres de lin s'accompagnerait progressivement d'un réalignement des microfibrilles de cellulose dans l'axe de la fibre. Ainsi, l'angle microfibrillaire

très faible des fibres de lin est aussi responsable de leur faible déformation avec une elongation à la rupture comprise entre 1 et 3 % [Charlet (2008)].

En compilant plusieurs résultats de la littérature, il apparaît que les fibres de lin possèdent une contrainte à la rupture comprise entre 400 et 2 000 MPa et un module d'Young compris entre 30 et 110 GPa [Charlet (2008)]. Les propriétés des faisceaux sont inférieures à celles des fibres élémentaires. Dans une étude de Bos *et al.* (2002), une contrainte à la rupture de l'ordre de 850 MPa a été déterminée pour des faisceaux de lin, soit une valeur correspondant à 57 % de la contrainte en traction des mêmes fibres de lin unitaires (1 500 MPa). Van der Zwaag (1989) a utilisé une loi de Weibull pour estimer la contrainte d'un faisceau constitué d'un large nombre de filaments. Bos *et al.* (2002) ont appliqué cette loi aux fibres de lin pour trouver un module de Weibull de 4, qui est un indicateur de la dispersion de la mesure. Cette valeur est supérieure à celle des fibres synthétiques. Cette loi de Weibull permet également de calculer l'efficacité du faisceau, qui représente le pourcentage de la valeur de la contrainte que les faisceaux conservent par rapport aux fibres unitaires.

Les propriétés spécifiques du lin sont comparées à celles d'autres fibres naturelles et à celles des fibres de verre sur la Figure I.24. Il apparaît que les fibres de lin peuvent concurrencer les fibres de verre en termes de propriétés spécifiques, mais la très forte dispersion observée dans leurs propriétés peut poser problème pour garantir la régularité des pièces composites qu'elles renforcent.



**Figure I.24.** Comparaisons des propriétés mécaniques spécifiques en traction des fibres de lin (zone colorée) avec d'autres fibres végétales et avec les fibres de verre [Charlet (2008)]

Cette forte dispersion peut s'expliquer par différentes raisons :

- *Le caractère naturel des fibres*

Les conditions de croissance, le climat, le lieu de culture impactent fortement les propriétés intrinsèques de la fibre (morphologie, structure, composition) qui conditionnent elles mêmes les propriétés mécaniques. Le module d'élasticité et la contrainte à la rupture de fibres unitaires de lin ont par exemple exhibé une tendance à la baisse avec l'augmentation du diamètre des fibres, ce qui est contradictoire avec le fait que le module d'élasticité est une valeur intrinsèque du matériau [Baley (2003), Charlet *et al.* (2010)]. Lamy et Baley (2000) ont également observé cet effet en déterminant un module d'environ 39 GPa pour des fibres de 35  $\mu\text{m}$  de diamètre et un module de 79 GPa pour des fibres de 7  $\mu\text{m}$ . Le fait de négliger la présence du lumen pourrait être un début d'explication avancé par Baley (2003).

▪ *La présence de défauts*

L'impact des défauts des fibres sur leurs propriétés mécaniques n'a pas été établi de façon évidente et les résultats des différentes études ne sont pas toujours concordants.

Davies et Bruce (1998) ont observé que le module d'élasticité diminue quand la proportion de dislocations augmente (lin).

Nilsson et Gustafsson (2007) ont expliqué les résultats expérimentaux (module d'élasticité) de Baley (2004) en proposant un modèle qui considère les dislocations et le comportement plastique des hémicelluloses comme les principaux paramètres gouvernant la rigidité de la fibre. Pour eux, la non-linéarité de la courbe force-déplacement vient principalement des mouvements des dislocations. La diminution du module d'élasticité avec le diamètre des fibres résulterait aussi des dislocations. Les auteurs font l'hypothèse que l'angle des dislocations avec l'hélicoïde est plus grand lorsque le diamètre de la fibre est plus élevé.

Pour ce qui est de la contrainte à la rupture, Bos et *al.* (2002) ont également noté un impact des défauts. Une contrainte moyenne de  $1\,834 \pm 900$  MPa a été déterminée pour des fibres dénuées de tout défaut, alors qu'elle est apparue plus faible, égale à  $1\,522 \pm 400$  MPa, pour des fibres extraites avec les procédés standards. Certaines fibres sans défauts ont été caractérisées avec une contrainte supérieure à 2 500 MPa et même une fibre à 4 200 MPa. Mais la dispersion des résultats est plus importante pour les fibres sans défauts extraites manuellement, avec un coefficient de variation de 50 %, soit presque deux fois supérieur à celui des autres fibres. L'extraction manuelle permet certes de préserver les fibres de la formation de genoux, mais elle conserve toutes les fibres, même celles les plus courtes et les moins résistantes qui sont habituellement éliminées par les opérations d'extraction

En revanche, ni Baley (2003) ni Thygesen et *al.* (2006) n'ont observé un impact des défauts sur la contrainte et le module d'Young de fibres de lin et de chanvre. Dans l'étude de Baley, le nombre par mm de défauts apparents à la surface des fibres a été mis en relation avec les propriétés mécaniques et aucune corrélation n'est apparue. Cette étude montre donc que ce n'est pas le nombre de défauts qui est déterminant. Il serait intéressant de quantifier aussi l'intensité de ces défauts pour établir de nouvelles corrélations avec les propriétés mécaniques des fibres. Thygesen et *al.* (2006) ont eux quantifié toutes les dislocations existant dans des fibres de chanvre par microscopie optique polarisée, même celles endommageant seulement la paroi secondaire des fibres et n'entraînant pas la formation de genoux à la surface. Or, ces faibles dislocations sont elles peut-être trop faibles pour entraîner une variation des propriétés mécaniques.

▪ *Le conditionnement des fibres et les conditions environnementales lors du test (humidité et température)*

L'humidité possède un effet plastifiant sur les fibres de cellulose et son absorption provoque une augmentation de la déformation à la rupture [Krässig et Kitchen (1961)]. Le module d'Young ne semble pas affecté, mais des effets sur la contrainte à la rupture ont été rapportés [Stamboulis et *al.* (2001), Thuault (2011)]. Jusqu'à un certain taux d'humidité relative (autour de 70 %), la présence d'eau favoriserait une plus grande valeur de contrainte à la rupture. Les molécules d'eau en s'insérant entre les molécules de cellulose leur permettraient de bouger plus librement lorsqu'une force est appliquée et de supporter des contraintes plus élevées. En revanche, un taux d'humidité trop important

entraînerait une destruction du réseau microfibrillaire cellulosique avec la rupture prématurée des fibres. Ces résultats sont à relativiser car les fibres ont généralement une humidité relative comprise entre 8 et 12 %, à moins qu'elles n'aient subi des traitements par immersion dans un liquide. De même, les propriétés des fibres ne vont pas être perturbées dans la gamme de températures à laquelle sont effectués les essais de traction. En revanche, les fibres végétales sont souvent séchées avant le compoundage et il faut être vigilant sur les conditions de séchage comme expliqué dans la partie « propriétés hygrométriques ». En effet, une étude de Baley et *al.* (2005) révèle que des fibres de lin séchées 14 heures à 105°C ne retrouvent pas la même valeur initiale de contrainte à la rupture même si elles sont capables de réabsorber la quasi-totalité de l'eau perdue pendant le séchage. Ainsi, au sein d'une même classe de diamètres compris entre 20 et 22,5  $\mu\text{m}$ , les contraintes ont été mesurées égales à 1 499 MPa, 870 MPa et 1 105 Mpa respectivement, pour des fibres non séchées, des fibres séchées, et des fibres séchées qui ont retrouvé leur humidité initiale. Cela s'expliquerait par un endommagement irréversible des fibres et par la décohésion des microfibrilles de cellulose provoqué par le séchage (Figure I.22b).

▪ *Les paramètres du test de traction et la façon dont est déterminée la section de la fibre*

Plusieurs études montrent que la longueur de jauge est un paramètre important à considérer pour tester les propriétés mécaniques des fibres végétales et en particulier pour les faisceaux [Nechwatal et *al.* (2003), Bos et *al.* (2002)]. La contrainte des fibres en traction diminue en effet lorsque la longueur testée augmente. Ce phénomène est souvent expliqué par la multiplication des défauts pour une longueur plus grande. Pour les propriétés mécaniques sur faisceaux, une autre explication est que la rupture va avoir lieu au sein de l'interphase pectidique pour une grande longueur de jauge. En revanche, pour une faible longueur, la rupture va se dérouler cette fois au sein des parois cellulaires de la fibre unitaire. Ainsi, pour des faisceaux de lin, une contrainte à la rupture de 850 MPa a été déterminée pour une longueur de jauge inférieure à 3 mm, alors que cette contrainte diminuait à 500 MPa pour des longueurs de test supérieures à 25 mm. Cette longueur de 25 mm se justifie par la longueur moyenne des fibres de lin autour de 30 mm [Bos et *al.* (2002)]. La vitesse de sollicitation influence également le mode de déformation des faisceaux. Les fibres vont avoir une « rupture intra ou inter cellulaire » suivant la vitesse appliquée [Mukherjee et Satyanarayana (1984)]. Enfin, les fibres de lin n'ont pas une section circulaire et le diamètre est connu pour varier le long des fibres. De plus, déterminer la section des fibres n'est pas une tâche aisée et les résultats peuvent être très différents en fonction de la méthode appliquée. Aslan et *al.* (2011) ont fait la comparaison entre l'aire de la section de fibres de lin déterminée par une approximation cylindrique et sa valeur réelle. Il apparaît une erreur conséquente liée à cette approximation et à la négligence du lumen. Mais, contrairement à ce qui paraît intuitif, l'hypothèse cylindrique sans lumen ne mène pas toujours à une surestimation de l'aire de la section et cela dépend du rapport de forme de la fibre. L'hypothèse avancée par Baley (2003) pour expliquer la diminution de la contrainte avec le diamètre serait vérifiée pour des fibres ayant une section circulaire et un rapport de forme faible, proche de 1. Mais d'après Aslan et *al.* (2011), c'est l'effet contraire avec la sous-estimation de l'aire de la section qui se produit pour des rapports de forme élevés.

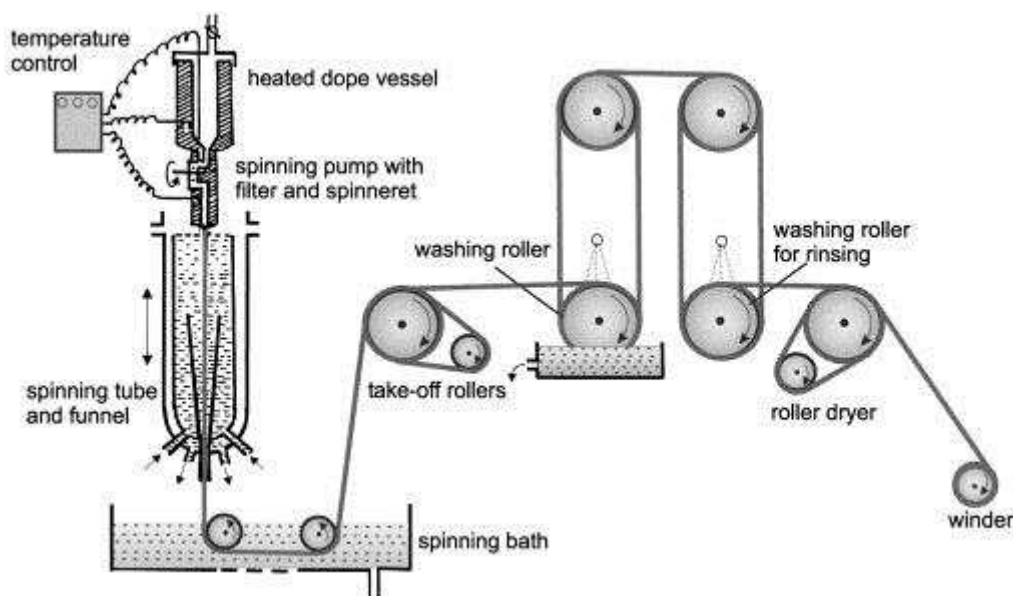
Depuis 2009, il existe une norme française pour mesurer les propriétés mécaniques des fibres de lin et de chanvre. Mais cette norme est encore perfectible pour limiter la variabilité des résultats et pour mieux représenter la réalité, notamment pour les propriétés mécaniques sur faisceaux.

## I.2 Les fibres Tencel®

### I.2.1 Historique et production des fibres Tencel®

Les fibres Tencel® sont des fibres synthétiques issues du procédé Lyocell, principalement produites par la société Lenzing. Ce procédé a été développé dans les années 1970 comme alternative au procédé viscose posant des problèmes de pollution. Les premières fibres de type Lyocell furent produites commercialement en Grande Bretagne par la société Courtaulds Fibers (actuellement Acordis), grand fournisseur international de viscose. La marque Tencel® a ensuite été rachetée par la société Lenzing. Actuellement, la capacité de production de Lenzing en fibres Tencel® est estimée à 50 000 t/an.

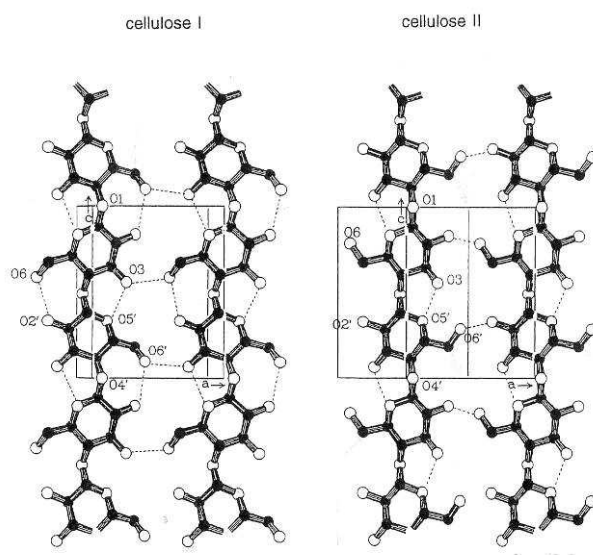
Ces fibres pures en cellulose sont préparées par un procédé de filage à chaud (80-120°C) à partir de solutions de pulpes de bois dissoutes dans le solvant N-méthylmorpholine-N-Oxide (NMMO) monohydrate (procédé de « dry jet - wet spinning » représenté sur la Figure I.25). Il s'agit d'un procédé avec un nombre réduit d'étapes, et surtout plus écologique que le procédé Viscose pour lequel des substances dangereuses sont rejetées (des sulfures de carbone et d'hydrogène...). Jusqu'à ce jour, les oxydes d'amines tertiaires peu toxiques sont des solvants récents de la cellulose très prometteurs. La solution visqueuse obtenue avec la pâte de bois se constitue de 8-20 % de cellulose, de 75-80 % de la NMMO et de 5-12 % d'eau [Fink et *al.* (2001)]. Un antioxydant est aussi ajouté afin d'empêcher la dégradation du solvant et la réduction du DP de la cellulose. Cette solution est ensuite filtrée et extrudée dans une chambre d'air avant de passer au travers d'une filière et d'entrer dans un bain de coagulation aqueux. La cellulose précipite alors et émerge sous forme de fibres. Ces dernières sont lavées, séchées et enroulées. Le solvant est récupéré dans le bac de rinçage et recyclé par distillation avant d'être réinjecté dans la solution initiale. Le solvant est ainsi récupéré à plus de 97 %.



**Figure I.25.** Schéma du procédé de filage des fibres à partir des solutions de la cellulose dans la NMMO  
[Fink et *al.* (2001)]

### 1.2.2 Structure des fibres Tencel®

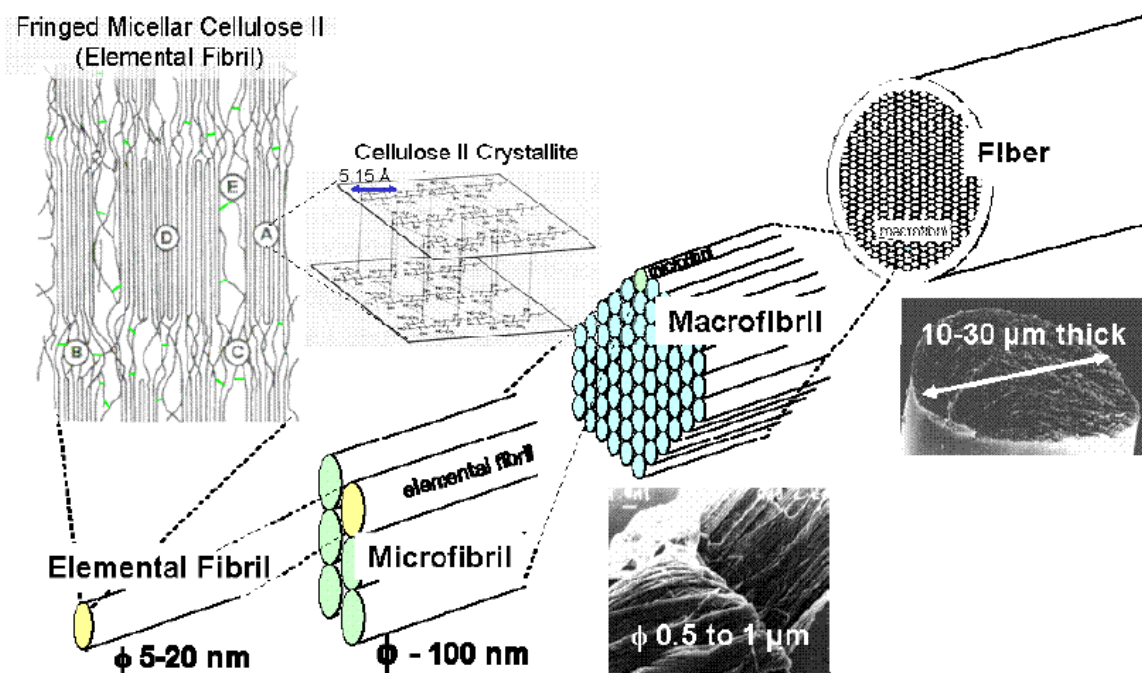
Dans la plupart des étapes du procédé Lyocell, il est possible de modifier les paramètres afin de varier les propriétés et la forme des fibres régénérées. Les principes de base de la précipitation et de la cristallisation de la cellulose à partir des solutions de NMMO ont été élucidés à partir des années 1980. Ainsi, la cristallisation de la cellulose et la formation des fibres sont dépendantes de nombreux paramètres comme les caractéristiques de la solution initiale, le ratio L/D de la buse de filature, le rapport d'étirage, la vitesse de filage, la longueur de la chambre d'air, les conditions de précipitation, la température, l'humidité, le séchage [Fink et *al.* (2001)]. L'orientation des chaînes de cellulose prend place dès les premières étapes avec les déformations imposées dans la filière et dans la chambre d'air. L'étape de coagulation qui suit est très importante avec le réarrangement du réseau des liaisons hydrogènes inter et intra moléculaires. La cellulose native I prend alors la forme cristalline de la cellulose II (cellulose propre aux fibres industrielles aussi appelées fibres régénérées). Dans cette forme II, les chaînes de cellulose sont positionnées de façons anti-parallèles (Figure I.26). Cette nouvelle position des groupes hydroxyles favorise la formation des liaisons hydrogène intermoléculaires, ce qui densifierait le réseau cellulosique avec des molécules de cellulose plus fortement liées que pour la cellulose I.



**Figure I.26.** Liaisons intermoléculaires (et intramoléculaires) des formes cristallines de la cellulose I de la cellulose II [Klemm et *al.* (1998)]

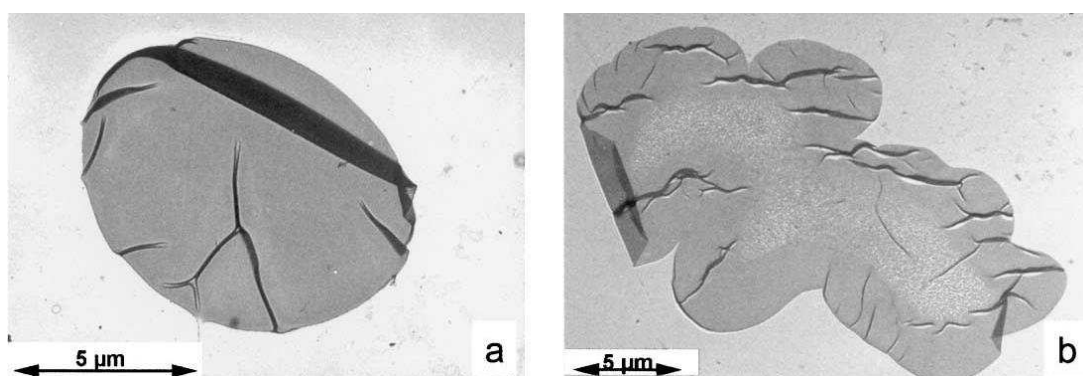
Les fibres Tencel® sont pures en cellulose et la structure fibrillaire semi-cristalline a déjà été expliquée pour les fibres de lin. Un schéma récapitulatif propre aux fibres Tencel® est présenté sur la Figure I.27. Le taux de cristallisation et le DP de la cellulose sont par contre très différents de ceux des fibres de lin. Ainsi, le taux de cristallisation de fibres Tencel® sèches a été mesuré autour de 60 % alors qu'il approche les 35 % pour des fibres humides [Lenz et *al.* (1993)]. Le DP de la cellulose II des fibres Tencel® a quant-à lui a été évalué autour de 500-800, ce qui est plus fort que pour la cellulose des fibres de viscose (DP = 200-250) mais plus faible que celui de la cellulose I des fibres de lin (DP autour de 9 000) [Schuster et *al.* (2003), Shultz et Marx (1958)].





**Figure I.27.** Structure des fibres issues du procédé Lyocell (A : cristallites, B : zones amorphes, C : liens interfibrillaires entre les molécules, D : aggrégation des chaînes de cellulose, E : vides) [Schuster et *al.* (2003)]

Concernant leur structure morphologique, les fibres Tencel<sup>®</sup> présentent une section circulaire très homogène comparée à la section en forme lobulaire des fibres Viscose (Figure I.28). Cette section est généralement comprise entre 10 et 30 μm. Contrairement aux fibres de lin, les fibres Tencel<sup>®</sup> sont homogènes, ne résultent pas de la superposition de parois cellulaires et ne contiennent pas de cavité centrale.



**Figure I.28.** Morphologie de la section de fibres cellulosiques observée au microscope électronique en transmission. (a) Fibres issues du procédé Lyocell. (b) Fibres issues du procédé Viscose [Fink et *al.* (2001)]

Les fibres Tencel<sup>®</sup> ont une structure poreuse avec une morphologie coeur-peau. Jianchin et *al.* (1999) ont décrit cette structure comme constituée d'une fine couche externe élastique, composée de chaînes de cellulose non orientées, et d'un coeur épais composé de fibrilles bien orientées et hautement cristallines. La structure poreuse interne des fibres Tencel<sup>®</sup> a également été visualisée par



microscopie électronique en transmission et trois zones principales ont été observées : (1) une peau très fine et semi perméable, (2) une zone intermédiaire très poreuse, (3) et un cœur très compact contenant seulement quelques nano pores [Abu-Rous et *al.* (2006)]. D'après Ciovica et *al.* (1990), toutes les fibres de cellulose régénérées présentent des dislocations sous la forme de microporosités de 10-30 Å, à la fois dans le sens longitudinal et dans le sens transversal.

### ***1.2.3 Propriétés des fibres Tencel®***

#### **➤ Propriétés générales et applications**

Depuis une trentaine d'années, les fibres Tencel® ont relancé les fibres cellulosiques « synthétiques » (rayonne, viscose). Elles concurrencent également d'autres fibres naturelles (coton, soie) et synthétiques (polyester, nylon) grâce à leurs propriétés très appréciables :

- souplesse et bonne résistance à l'état mouillé
- douceur au toucher
- fort pouvoir absorbant
- résistance au froissement
- blanchiment sans effets secondaires
- bonne aptitude aux traitements de surface
- bonne texturation
- tissu biodégradable

Les utilisations principales des fibres Tencel® se situent dans la confection féminine, les jeans, la lingerie, les tissus cosmétiques, les tricotés fins. Elles présentent un avantage pour les jeans délavés car elles restent solides même après un fort blanchiment alors que le coton se déchire. Les fibres Tencel® se retrouvent également dans les matelas, les tapis, les tissus d'ameublement. Leur utilisation dans les matelas est intéressante du fait de la douceur conférée par leur surface très lisse. Leur fort pouvoir absorbant leur permet de réguler l'humidité de la pièce lorsqu'elles sont utilisées dans les tapis.

Il est connu que les fibres Tencel® ont une forte tendance à fibriller, c'est-à-dire que des fibrilles se séparent de la surface des fibres lorsque celles-ci sont à l'état humide et soumises à des contraintes mécaniques. A l'état humide, les vides interstitiels entre les fibrilles se remplissent d'eau et les fibres gonflent, ce qui favoriserait la séparation des fibrilles de la surface lorsqu'une friction est appliquée [Crawshaw et Cameron (2000), Lenz et *al.* (1993)]. Des traitements de réticulation à la surface des fibres ont été développés pour limiter la fibrillation qui pose problème pour les textiles auxquels elle confère un aspect crépu. Toutefois, cet aspect est parfois recherché et des traitements enzymatiques et mécaniques existent aussi pour amplifier le phénomène de fibrillation et donner ainsi au tissu des effets veloutés peau de pêche ou encore un style délavé.

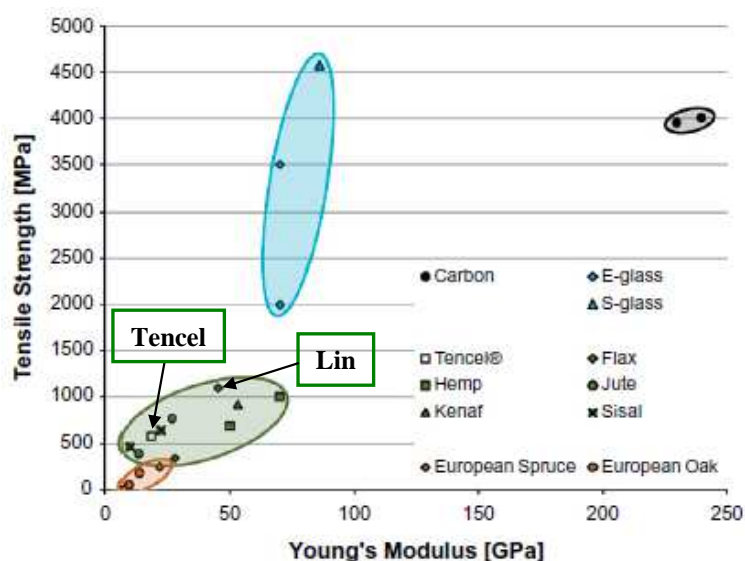
### ➤ Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des fibres Tencel® (Lyocell) se différencient des fibres Viscose et des fibres Modal avec une contrainte à la rupture (560 MPa) et un module d'élasticité (23 GPa) plus élevés, ainsi que par un allongement à la rupture plus faible (9 %) (Tableau I.1).

**Tableau I.1.** Propriétés mécaniques des fibres régénérées de cellulose comparées aux fibres de lin et aux fibres de verre [Adusumali et al. (2006)]

Fibre	E (GPa)	$\sigma_f$ (MPa)	$\varepsilon_f$ (%)
Viscose	$10.8 \pm 2.5$	$340 \pm 73$	$15.4 \pm 2.2$
Modal	$13.2 \pm 2.2$	$437 \pm 69$	$10.4 \pm 1.8$
Lyocell	$23.4 (30.5) \pm 3.9$	$556 (790) \pm 78$	$8.7 \pm 1.6$
Rayon tirecord	$22.2 \pm 1.0$	$778 \pm 62$	$10.7 \pm 1.4$
Flax	$40.0 \pm 19.2$	$904 \pm 326$	$1.4 \pm 0.2$
Glass	$70.0 \pm 9.3$	$3000 \pm 356$	$4.3 \pm$

Les propriétés mécaniques des fibres Tencel® (module d'Young et contrainte seuil) sont généralement en dessous de celles des fibres de lin et se situent dans la limite inférieure des propriétés des fibres végétales (Figure I.29). Mais les fibres Tencel® présentent en revanche un meilleur allongement à la rupture, ce qui peut être intéressant pour améliorer le comportement à l'impact des composites.



**Figure I.29.** Diagramme d'Ashby présentant la contrainte en traction de fibres cellulosiques par rapport à leur module d'Young. Comparaison avec les fibres de verre et les fibres de carbone [Sobczak et al. (2012)]

En outre, les fibres Tencel® ont une structure et une composition plus homogènes que les fibres végétales. Il en résulte qu'elles ont également des propriétés mécaniques plus régulières; la reproductibilité inter-lot est meilleure (les fibres de lin ont été caractérisées avec des contraintes variant de 400 à 2 000 MPa et un module d'Young oscillant entre 30 et 110 GPa). La répétitivité des tests est également plus précise au sein d'un même lot de fibres Tencel® (dans le Tableau I.1, les coefficients de variation valent respectivement 17 % et 48 % pour les modules d'Young des fibres Tencel® et des fibres de lin, et 14 % et 34 % pour les contraintes seuil respectives des fibres Tencel® et des fibres de lin).

## **II – La casse des fibres lors de l’élaboration d’un composite thermoplastique**

Dans un composite, les propriétés finales vont dépendre des matériaux utilisés comme constituants, de la manière dont les différentes phases vont interagir, ainsi que de la taille, de l’orientation et de la distribution des charges dans la matrice. Pour les polymères renforcés par des fibres, l’adhésion entre les fibres et la matrice est un point crucial et non évident pour les fibres cellulosiques, polaires et hydrophiles. L’étude des propriétés interfaciales est très souvent mentionnée dans la littérature sur les composites. Il existe de multiples articles sur la recherche d’agents couplants efficaces ou sur des traitements physiques, physico-chimiques ou chimiques [Belgacem et Gandini (2005), Li et *al.* (2007), Kalia et *al.* (2009)]. Toutefois, tous ces traitements et ces composés chimiques ajoutés pour améliorer l’adhésion ne sont pas les seuls à optimiser le renforcement par les fibres.

L’écoulement généré pendant le mélange et la façon de mettre en forme le composite jouent également un rôle prépondérant et sont pourtant moins étudiés. Les opérations de mélange conditionnent la dispersion, la distribution et l’orientation des fibres dans la matrice. Les fibres peuvent être mélangées au polymère thermoplastique à l’aide de différents procédés comme l’extrusion (mono ou bivis), le mélangeur interne ou encore le malaxeur Buss. Cette première opération de mélange est nommée compoundage et est généralement suivie d’opérations de mise en forme de la pièce finie (moulage par injection, moulage par thermo-compression).

Lors du compoundage, l’écoulement génère de fortes contraintes et a tendance à séparer les fibres assemblées en faisceaux, ce qui est un bon point. Mais il tend aussi à casser les fibres dans le sens de la longueur, ce qui leur fait perdre leur action renforçante. En parallèle, un bon écoulement distributif est essentiel pour obtenir des propriétés finales homogènes. Il faut donc trouver un compromis via les procédés de mélange et le bon niveau de contraintes pour parvenir à dissocier les fibres sans trop les casser.

C’est d’ailleurs le dernier point clé sur lequel le mélange va beaucoup agir : la taille finale du renfort dans le composite. C’est sur ce paramètre que la bibliographie à venir se concentre. Le contrôle de la casse des fibres et de leur morphologie finale est moins étudié dans la littérature et en particulier pour les fibres cellulosiques. L’émergence des composites thermoplastiques-fibres cellulosiques est relativement récente. Or, la minimisation de la casse des fibres demeure l’un des derniers moyens d’action pour améliorer les propriétés finales des composites, une fois les agents couplants choisis. Cet aspect reste important à prendre en considération.

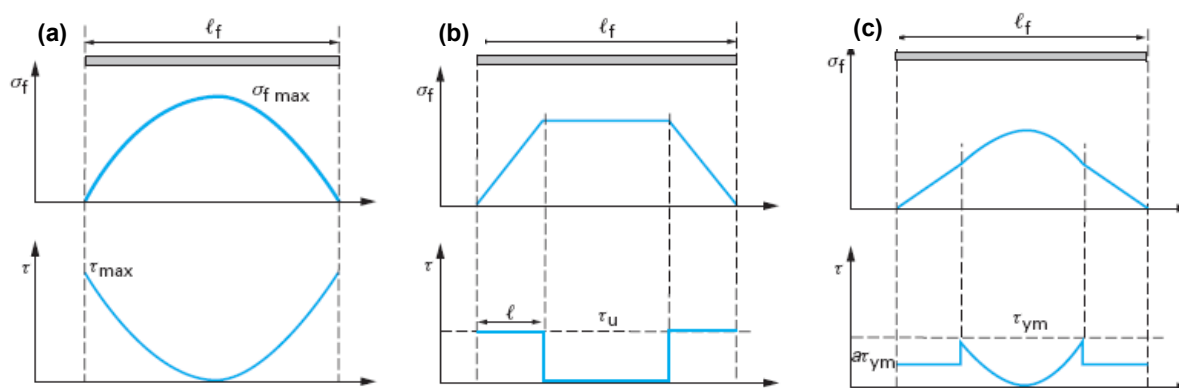
### **II.1 Notion du rapport de forme critique des fibres**

#### ***II.1.1 Théorie sur les transferts de charges***

Lors du renforcement de composites par des charges sous forme d’agglomérats (silice, noir de carbone), on cherche à générer un écoulement très dispersif afin de casser les interactions entre les charges et de diviser les agglomérats en éléments les plus petits possibles. Cela permet d’augmenter la surface de contact avec la matrice, décuplant ainsi les interactions possibles avec elle. Pour ce faire, des contraintes supérieures à celles qui lient les agglomérats doivent être générées.

Or, la problématique est tout autre pour le renfort de composites par des fibres. Il faut bien sûr veiller à dissocier les faisceaux de fibres naturelles en fibres élémentaires. Mais il est souhaitable de minimiser la casse des fibres, afin de conserver les bonnes propriétés mécaniques apportées par des fibres longues. Nous allons voir dans les paragraphes à venir pourquoi il est important de conserver un bon rapport de forme (longueur ( $L$ ) sur diamètre ( $D$ )). Pour les fibres naturelles, on raisonne davantage en terme de rapport de forme qu'en terme de longueur, car leur diamètre n'est généralement pas invariant au cours de l'élaboration des composites contrairement aux fibres de verre ou de carbone.

Avant d'en arriver à la notion de rapport de forme critique des fibres (rapport minimum pour que le maximum de renforcement soit réalisé), il est important de comprendre ce qui se passe localement au niveau de l'interface matrice/fibre, ainsi que les phénomènes de transfert de charges qui s'y déroulent. Les profils de contraintes dans la fibre ( $\sigma_f$ ) et à l'interface ( $\tau$ ), donnés par trois modèles reconnus, sont présentés sur la Figure I.30. Pour accompagner cette figure, la description de ces modèles avec leurs principales hypothèses, conséquences et limitations est synthétisée dans le Tableau I.2.



**Figure I.30.** Profils de contraintes au sein de la fibre ( $\sigma_f$ ) et à l'interface ( $\tau$ ) le long d'une fibre. La longueur de la fibre ( $\ell_f$ ) est ici sur-critique ( $>L_c$ ). L'amplitude de la déformation est assez importante pour atteindre la contrainte à la rupture de la fibre ( $\sigma_{f\max}$ ). (a) Modèle élastique de Cox [Cox (1952)]. (b) Modèle par glissement de Kelly et Tyson [Kelly et Tyson (1965)]. (c) Modèle mixte élastique-plastique de Pigott ( $\tau_{ym}$  est le seuil d'écoulement de la matrice) [Pigott (1980)]. Schéma adapté de [Bergeret et Krawczak (2006)]

Cox (1952) et Kelly et Tyson (1965) ont été les pionniers en matière de modélisation mécanique de l'interface matrice-fibre et leurs modèles analytiques de transferts de charges sont encore très couramment utilisés. Le modèle de Cox (1952) considère que les fibres et la matrice sont élastiques et que l'adhésion est parfaite. Il montre que les contraintes de cisaillement se développent aux extrémités de la fibre et que cela se traduit par la mise en charge progressive de la fibre en traction. Une contrainte de traction se crée alors au sein de la fibre à partir des extrémités et atteint une valeur maximale au milieu de la fibre. En réalité, ces contraintes sont limitées par la mise en glissement de l'interface. Aussi, l'approche élastique n'est plus valable dès que les déformations augmentent et que la contrainte dans la matrice excède sa limite d'élasticité. Pour élargir ce modèle et mieux l'adapter au cas des matrices métalliques, Kelly et Tyson (1965) font l'hypothèse d'une matrice ductile. Cette fois, le modèle considère que la matrice n'a pas d'élasticité et que la déformation plastique intervient dès le début de la charge avec le glissement de l'interface. Ici, la contrainte de cisaillement interfaciale est

constante aux extrémités de la fibre dans la zone plastique. En revanche, le transfert de charge élastique se produisant dans la partie centrale de la fibre est négligé.

**Tableau I.2.** Comparaison entre les trois modèles principaux décrivant les profils de contraintes au sein d'une interface matrice-fibre. Hypothèses, conséquences et limitations des modèles

	(a) COX 1952. Transfert de charges élastique - élastique	(b) KELLY 1965. Transfert de charges par glissement	(c) PIGOTT 1980. Transfert de charges élastique - plastique
Hypothèses	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Comportement linéaire élastique de la matrice et des fibres</li> <li>• Adhésion parfaite. Pas de glissement à l'interface, excepté à l'extrémité des fibres</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Comportement linéaire élastique des fibres et ductile de la matrice</li> <li>• Adhésion nulle</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Comportement linéaire élastique des fibres et élastoplastique de la matrice</li> </ul>
Conséquences	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\tau</math> nulle au milieu de la fibre. Croissance progressive jusqu'à <math>\tau_{max}</math> aux extrémités</li> <li>• Transfert de charges de la matrice vers la fibre, par ses extrémités. <math>\sigma_{fmax}</math> au milieu de la fibre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\tau</math> nulle sur une zone au milieu de la fibre et constante aux extrémités (générée uniquement par la friction matrice-fibre)</li> <li>• Transfert de charges et développement linéaire de <math>\sigma_f</math> au sein de la fibre, uniquement à ses extrémités (zone plastique)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Modèle de Cox quand la fibre subit un chargement élastique et que <math>\tau &lt; \tau_{ym}</math></li> <li>• Modèle de Kelly quand la matrice flue et que <math>\tau &gt; \tau_{ym}</math></li> </ul>
Limitations	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adapté aux petites déformations</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adapté aux composites à matrice métallique (pas d'élasticité)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adapté aux composites à matrice polymère</li> </ul>

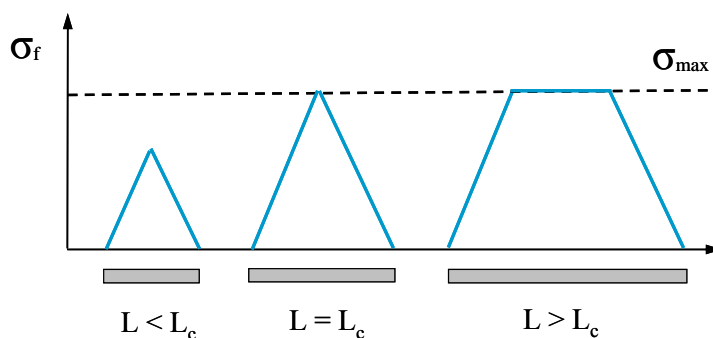
Le modèle de Pigott (1980) est un modèle mixte entre les deux modèles précédents. Développé plus récemment, il s'approche davantage de la réalité des polymères en considérant que la mise en glissement n'intervient non pas dès le début de la charge, mais une fois que la contrainte de cisaillement interfaciale atteint le seuil d'écoulement de la matrice ( $\tau_{ym}$ ). Ainsi dans la zone médiane, c'est le modèle de Cox qui prévaut et le comportement est purement élastique. En revanche, aux extrémités, la matrice commence à fluer et le transfert de charge s'effectue alors par glissement avec une contrainte de cisaillement constante ( $\tau_u$ ) (modèle de Kelly et Tyson).

Ce sont Kelly et Tyson qui ont introduit le concept de longueur critique d'une fibre ( $L_c$ ). Le rapport de forme critique  $(L/D)_c$  pour atteindre la contrainte à la rupture de la fibre ( $\sigma_{fmax}$ ) s'écrit :

$$\left(\frac{L}{D}\right)_c = \frac{\sigma_{fmax}}{2 \times \tau_u} \quad [\text{Eq I.1}]$$

Pour une contrainte à la rupture donnée de la fibre, l'Equation I.1 montre qu'il y a une relation inversement proportionnelle entre le rapport de forme de la fibre et la contrainte de cisaillement

interfaciale. Autrement dit, plus cette dernière est élevée, meilleur est le transfert des contraintes de la matrice vers la fibre, et plus le rapport de forme critique requis pourra être faible. La longueur critique (pour un diamètre donné) est la longueur pour laquelle la contrainte à la rupture ( $\sigma_{fmax}$ ) de la fibre peut être atteinte (Figure I.31). Au dessus de cette longueur, la fibre est donc à même de se rompre et le meilleur renforcement possible est alors théoriquement réalisé.



**Figure I.31.** Profils de contraintes sur la fibre pour différentes longueurs de fibres (modèle de Kelly et Tyson)

Considérons une matrice renforcée unidirectionnellement par des fibres d'une longueur identique, toutes perpendiculaires au plan de la fracture. Si la longueur des fibres est supérieure à la longueur critique, alors les fibres peuvent se casser et la rupture du composite se fait à leur niveau. Par contre, une fibre plus courte ne peut jamais être rompue et la rupture est alors conditionnée par la rupture de la matrice. La propagation de la rupture provoque dans ce cas le déchaussement de la fibre et le matériau a une résistance en traction moins élevée.

Le rapport de forme critique reste toutefois une valeur idéale. En réalité, les fibres se chevauchent dans le composite et il est mentionné qu'elles devraient avoir un rapport de forme cinq fois supérieur au rapport critique pour que le maximum de renforcement puisse effectivement être atteint [Fisa (1985)]. Les fibres plus courtes renforcent bien sûr la structure, mais elles apportent aussi des défauts par leurs extrémités. En effet, on sait que les extrémités des fibres sont des zones qui fragilisent la structure du composite car ce sont les endroits où se localisent le plus les contraintes. Or, ce point est d'importance vu que ce sont par les extrémités que se produit le chargement du renfort par la matrice. Un autre point en faveur des fibres longues est qu'à concentration donnée en fibres, des fibres plus longues permettent de diminuer le nombre d'extrémités et donc de limiter les zones de fragilité.

Par la suite, nous allons nous intéresser à la façon dont ce rapport de forme critique peut être déterminé et à sa valeur pour des systèmes matrice/fibres similaires à ceux de cette étude.

### ***II.1.2 Détermination expérimentale du rapport de forme critique***

La valeur du rapport de forme critique dépend des propriétés de la matrice, de la fibre et de la qualité de l'interface fibre-matrice. Pour un système donné matrice/agent couplant/fibre, l'accès à la valeur de la longueur critique peut se faire directement grâce au test dit de fragmentation [Van Den Oever et Bos (1998)]. Elle peut aussi se faire indirectement avec la détermination au préalable de la contrainte de cisaillement interfaciale (notée  $\tau_u$ ) à l'aide d'un test général de déchaussement, d'un test

de la micro-goutte [Le Duigou et *al.* (2010), Garkhail (2001)], ou encore avec la méthodologie de Bowyer-Bader [Bowyer et Bader (1972), Thomason (2002), Vallejos et *al.* (2012)]. Tous ces tests micromécaniques permettent d'accéder localement au comportement de l'interface matrice-fibre. Par la suite, les tests de fragmentation et de la micro-goutte couramment utilisés vont être décrits. Le test de fragmentation est l'un des plus communément utilisés. Il consiste à solliciter en traction une éprouvette contenant une fibre courte imprégnée dans la matrice. Un processus de fragmentation de la fibre est amorcé et se continue jusqu'à ce que le transfert de charge ne puisse plus permettre de générer des contraintes suffisamment fortes pour engendrer une nouvelle fragmentation. La longueur critique se déduit alors de la longueur moyenne des fragments obtenus. Le test de la micro-goutte consiste, quant à lui, à déchausser (par un test de traction) une micro-goutte de matrice qui a été au préalable déposée sur une fibre unitaire. Dès qu'une force de friction apparaît et que le comportement n'est plus linéaire, la micro-goutte glisse le long de la fibre. La force maximale avant cette friction est notée  $F_{max}$ . On a alors accès à la contrainte de cisaillement apparente  $\tau_{app}$  grâce à la formule :

$$\tau_{app} = \frac{F_{max}}{2\pi R_f L_e} \text{ avec } R_f \text{ le rayon de la fibre et } L_e \text{ la longueur de la goutte} \quad [\text{Eq I.2}]$$

La longueur critique se déduit ensuite de la contrainte de cisaillement grâce à la formule établie par Kelly et Tyson (Eq I.1).

La contrainte de cisaillement interfaciale ainsi que les longueurs et rapports de forme critiques trouvés pour différents systèmes sont résumés dans le Tableau I.3.

**Tableau I.3.** Comparaison entre les contraintes  $\tau_u$  et les grandeurs critiques des fibres pour différents systèmes et différentes méthodes de détermination

Systèmes (méthodes)	$L_c$ ( $\mu\text{m}$ )	$(L/D)_c$	$\tau_u$ (MPa)	Références
PP / verre (Bowyer Bader)	936	67	7,4	Thomason (2002)
PP/PP-g-MA / verre (Bowyer Bader)	851	61	14,8	
PP / PP-g-MA / chanvre (Bowyer Bader)	486 - 667	15,8 - 19,4	13,5 - 15,6	Vallejos et <i>al.</i> (2012)
PLLA / lin (micro-goutte)	-	-	15,3	Le Duigou et <i>al.</i> (2010)
PP / lin (micro-goutte)	-	-	7	Garkhail (2001)
PP / PP-g-MA / lin (micro-goutte)	-	-	13,4	
PP / lin élémentaire (fragmentation)	980	78	13	Van den Oever et Bos (1998)
PP / PP-g-MA / lin élémentaire (fragmentation)	520	42	28	
PP / PP-g-MA / lin faisceaux (fragmentation)	2800	35	12	

Ainsi, Thomason (2002) montre que le PP-g-MA tient bien son rôle d'agent couplant pour des composites polypropylène/fibres de verre, puisqu'il permet d'augmenter  $\tau_u$  d'une valeur de 7 MPa à 15 MPa. Avec l'agent couplant, la longueur critique requise pour les fibres de verre devient légèrement plus faible car le transfert de charges est amélioré.

De même Vallejos et *al.* (2012) ont investi la méthode de Bowyer et Bader pour estimer une contrainte  $\tau_u$  de 15 MPa pour des composites PP/PP-g-MA/chanvre. Dans leur cas, la longueur critique a été estimée entre 486 et 667  $\mu\text{m}$  en fonction du taux de charge en fibres.

Le Duigou et *al.* (2010) ont déterminé une valeur  $\tau_u$  de l'ordre de 15 MPa pour des composites PLLA/lin sans agent couplant. Mais ils ont seulement testé des fibres ne présentant pas de défauts grâce au test de la micro-goutte. Or, dans la réalité, les fibres de lin présentent de nombreux défauts, qui sont des lieux privilégiés d'accumulation de contraintes dans les composites [Eichhorn et Young, (2003)].

Garkhail (2001) a lui aussi montré par la technique de la micro-goutte que  $\tau_u$  augmente avec un agent couplant pour un système PP/PP-g-MA/lin. Garkhail conclut que des traitements de surface sur la fibre comme l'extraction soxhlet des impuretés ou le traitement dans une solution de PP-g-MA, ne participent pas à augmenter  $\tau_u$ .

Van Den Oever et Bos (1998) ont, quant à eux, utilisé le test de fragmentation pour déterminer une longueur critique autour de 520  $\mu\text{m}$  pour un système PP/PP-g-MA/lin ( $(L/D)_c = 42$ ) et de 980  $\mu\text{m}$  pour un système PP/lin ( $(L/D)_c = 78$ ). Le rapport de forme requis est donc considérablement diminué avec l'ajout de PP-g-MA et le transfert de charge est meilleur avec une contrainte  $\tau_u$  plus forte. La fracture des fibres est observée au niveau des genoux déjà présents dans la fibre avant le test. Mais la fibre ne se fracture pas systématiquement à tous les genoux. D'après les auteurs, la longueur critique mesurée n'est donc pas tout simplement la longueur moyenne entre ces genoux. Probablement, la fibre ne se rompt pas au niveau des genoux peu marqués. La particularité de cette étude est qu'une investigation est réalisée pour comparer le comportement à l'interface entre des fibres élémentaires de lin et des faisceaux. Il est normal de trouver une longueur critique plus élevée pour des faisceaux de lin, vu qu'ils possèdent un diamètre plus grand (80  $\mu\text{m}$  ici). Les auteurs ont mesuré une longueur critique pour les faisceaux de 2,8 mm, soit un rapport de forme critique de 35, plus petit que la valeur de 42 trouvée pour des fibres unitaires. Mais les faisceaux de lin ont une contrainte à la rupture plus faible que les fibres unitaires, ce qui conduit finalement à une contrainte de cisaillement de seulement 12 MPa, alors qu'elle était de 28 MPa pour les fibres élémentaires. L'adhésion est donc moins bonne pour les faisceaux, probablement à cause d'une contamination de la surface de ceux-ci par une couche de cires et de résidus d'écorce de la tige.

Toutes ces mesures permettent donc d'avoir une idée de la force de l'adhésion et du rapport de forme critique. Mais il faut garder en tête que le modèle de Kelly et Tyson ne reste qu'approximatif et qu'il présente des limites. Par exemple, dans l'étude de Van Den Oever et Bos (1998), la contrainte  $\tau_u$  apparente pour un système PP/PP-g-MA/lin élémentaire est de 28 MPa, ce qui dépasse la contrainte de cisaillement maximum du PP pur. Cependant, pour l'instant, aucun autre modèle valable ne semble avoir été développé pour mieux décrire ces phénomènes de transfert de charges. Des auteurs critiquent ces théories, et notamment au niveau de leur application au cas des polymères renforcés par des fibres. Pour Eichhorn et Young (2003), la matrice polymère est susceptible d'imprégner le lumen des fibres,



ce qui peut modifier les phénomènes de transfert de charges habituellement décrits pour les autres types de fibres. Des déformations aux extrémités des fibres de lin ont été détectées grâce à la spectroscopie Raman, ce qui révèle que des phénomènes de transferts de charge s'y déroulent, contrairement à ce que prévoient les théories énoncées précédemment.

## **II.2 La casse des fibres pendant l'élaboration des composites**

Les phénomènes de la casse des fibres sont décrits, quel que soit le type de fibre, comme provenant de trois facteurs principaux :

- les interactions fibres-fibres : pour les fibres de verre, ces interactions provoquent des contraintes de courbure par friction et une abrasion de la surface des fibres ;
- les interactions des fibres avec l'équipement de mélange;
- les interactions fibres-matrice : ces interactions comprennent celles entre les fibres et les granulés encore solides et les interactions avec le polymère fondu en écoulement.

La casse des fibres de verre a fait l'objet de nombreuses recherches depuis une cinquantaine d'années pour différentes matrices thermoplastiques et pour divers procédés de mélange (mélangeur Buss, mélangeur interne, extrusion mono ou bivis). Les mécanismes de la rupture et les paramètres qui gouvernent la casse des fibres ont été majoritairement identifiés. L'ère actuelle est davantage à la modélisation de la casse des fibres rigides pour intégrer de nouveaux modules à des logiciels de simulation d'extrusion par exemple [Durin (2012)]. Pour les fibres cellulosiques, qui sont plus flexibles, et dont la structure est très complexe, on imagine bien que la casse ne va pas se produire suivant les mêmes mécanismes que pour des fibres rigides. Les fibres cellulosiques risquent de s'entremêler davantage, ce qui peut aussi poser des problèmes de dispersion.

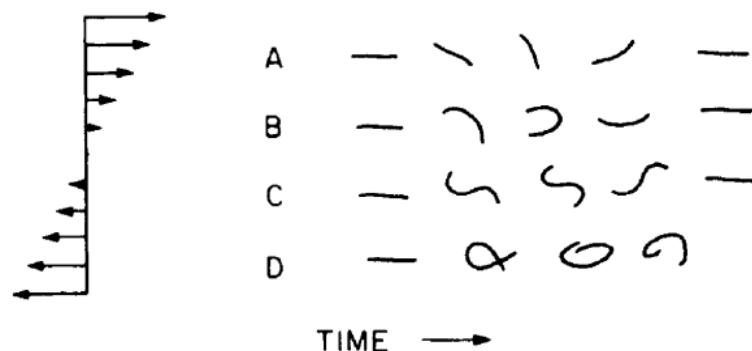
Par la suite, une partie sur la casse des fibres de verre sera dans un premier temps présentée. Cela pourra inspirer des hypothèses et des modèles susceptibles d'être transposables, avec des ajustements, aux fibres cellulosiques.

### ***II.2.1 Cas de fibres rigides : les fibres de verre***

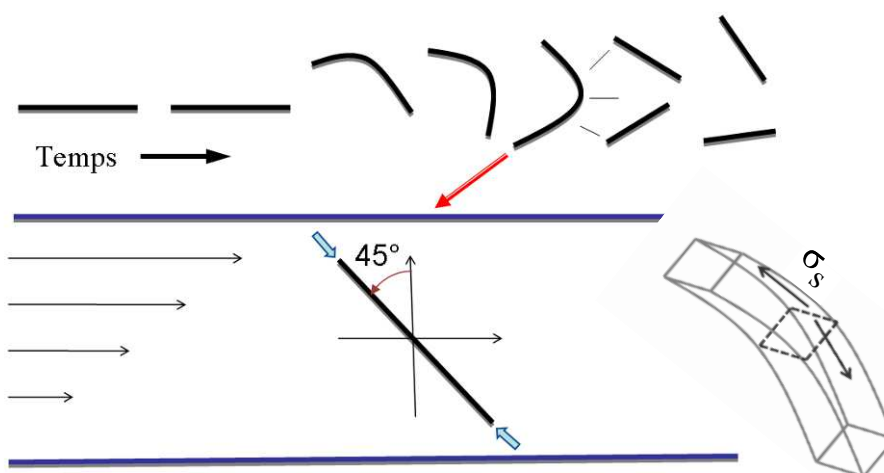
#### **➤ Mécanismes et description de la rupture**

Les théories sur la fracture des fibres rigides ont été initiées pour des suspensions diluées. Forgacs et Mason (1959a et b) ont analysé le mouvement et la déformation de particules filiformes dans un écoulement laminaire de cisaillement, à la fois d'une façon théorique et expérimentale. Les évolutions des conformations successives des fibres au cours du temps, qu'ils ont déterminées, ont été résumées par Von Turkovich et Erwin en 1983 (Figure I.32). En faisant varier le taux de cisaillement, le module de la fibre et son rapport de forme, on agit sur la flexibilité de la fibre qui va alors subir différents mouvements. Il a été montré que les fibres de verre ont une déformation de type B sur la Figure I.32. La théorie de Forgacs et Mason prévoit que les forces d'écoulement sont suffisantes pour provoquer le flambement des fibres en rotation lorsque celles-ci font un angle de 45° avec la direction de l'écoulement (Figure I.33). L'orientation d'une ellipse dans un fluide newtonien visqueux a été décrite par Jeffery en 1922. La particule elliptique reste longtemps stable alignée dans l'écoulement

avant de subir un déséquilibre et une rotation rapide, dont la période dépend seulement du taux de cisaillement et du rapport de forme de la fibre.



**Figure I.32.** Conformations successives prises par des fibres, soumises à un champ de vitesse de Couette (la flexibilité des fibres augmente de A à D). Schéma de [Von Turkovich et Erwin (1983)]



**Figure I.33.** Mécanisme de la casse par flambement de fibres rigides dans un écoulement de cisaillement  
Schéma adapté de [Durin (2012)]

Une fibre orientée à  $45^\circ$  va donc subir les plus grandes forces en compression à ses extrémités (Figure I.33). L'approche d'Euler (dit flambement d'Euler) peut être appliquée et permet de simplifier la problématique en considérant seulement des forces de compression ponctuelles aux extrémités des fibres. En fait, c'est l'importante contrainte en traction ( $\sigma_s$ ) générée sur la surface extérieure de la fibre fléchie qui provoque sa casse lorsqu'elle dépasse sa contrainte à la rupture. Pour savoir quand le flambement apparaît (et donc la casse), la contrainte de cisaillement maximale avant flambement peut être calculée. Elle se trouve être reliée au module d'Young de la fibre et à son rapport de forme, ce qui montre que la casse dépend de la morphologie et des propriétés mécaniques de la fibre. Forgacs et Mason (1959) avaient auparavant considéré une répartition linéique des forces le long de la fibre. L'expression de leur contrainte critique avant flambement, corrigée par De Teresa en 1993, aboutit à une contrainte deux fois plus forte que celle déterminée par le flambement d'Euler [Durin (2012)]. Toutefois, ces mécanismes de casse des fibres rigides sont décrits pour des milieux dilués, en considérant que les fibres ne provoquent pas de perturbations dans l'écoulement. Cette théorie ne

prend donc pas en compte les interactions entre les fibres, ni la ségrégation de certaines fibres près des parois [Von Turkovich et Erwin (1983)].

Comme les fibres de lin, les fibres de verre sont initialement sous forme de faisceaux qui associent plusieurs fibres unitaires. Lors du compoundage, ces faisceaux sont d'abord filamentisés en fibres unitaires par rupture et érosion. Simultanément à cette dissociation latérale (décohésion), les fibres unitaires commencent aussi à se casser dans la longueur (fragmentation) [Fisa (1985)]. En extrusion monovis, la casse des fibres se passe principalement dans la zone de fusion de l'extrudeuse [Von Turkovich et Erwin (1983)], à l'interface entre les granulés fondus et solides [Gupta et *al.* (1989)]. D'après ces derniers, la réduction de la taille est le fruit d'un phénomène de casse en deux étapes : d'abord les fibres sont « ancrées » parmi les granulés encore solides près des parois. Les forces de frottement engendrées courbent les fibres qui commencent à casser. Les fibres déjà partiellement cassées se retrouvent ensuite dans le polymère fondu où elles cassent alors par flambement, comme ce que prédit la théorie de Forgacs et Mason (1959).

#### ➤ **Facteurs qui gouvernent la rupture**

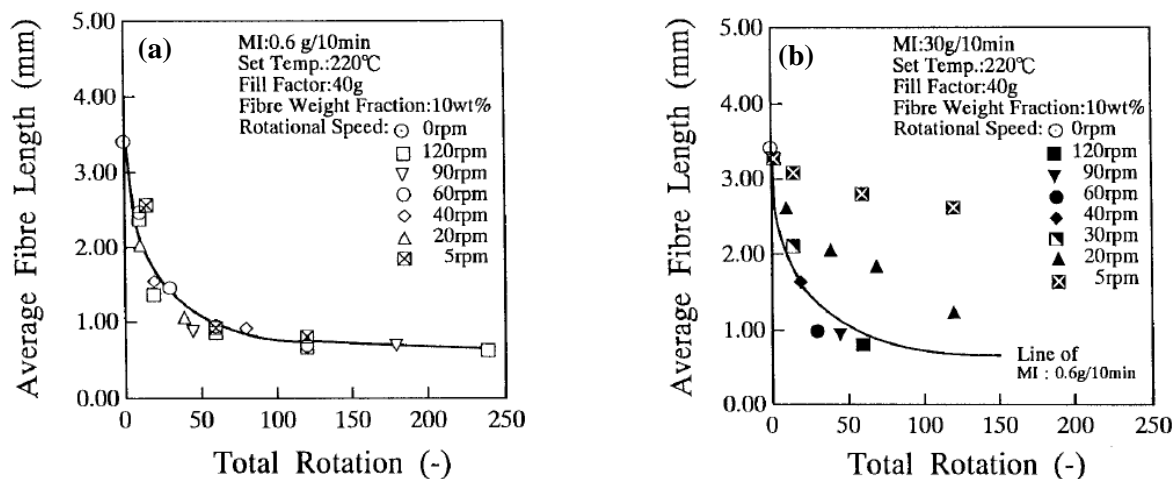
Les paramètres et les types d'interactions responsables de la casse des fibres de verre vont maintenant être abordés.

Von Turkovich et Erwin (1983) ont caractérisé la casse des fibres de verre mélangées à du polyéthylène par extrusion monovis. Les principaux paramètres étudiés, comme la longueur initiale des fibres, la concentration en fibres (< 20% en volume), la température de mise en oeuvre et la vitesse de rotation des vis (30 à 70 rpm pour des temps de mélange relativement longs), se sont avérés être sans influence significative sur la longueur moyenne finale en nombre des fibres. Pour ces auteurs, avec une concentration en fibres inférieure à la fraction volumique maximale d'empilement, la théorie de la casse des fibres en milieu dilué s'applique aux composites thermoplastiques et les interactions fibres-fibres sont négligeables.

Fisa (1985) a lui étudié la casse des fibres de verre mélangées à du polypropylène dans un mélangeur Brabender. La longueur moyenne en poids ( $L_w$ ) des fibres décroît très rapidement en début de mélange et ceci est particulièrement vrai pour un fort taux de renfort : pour le mélange à 40 % en masse,  $L_w$  est divisée par quatre dès la première minute du mélange. Ensuite,  $L_w$  atteint un plateau qui est toujours le même, quel que soit le taux de fibres ajouté. Fisa conclut donc que, dans la période initiale, l'importante casse des fibres est attribuée majoritairement à des interactions fibres-fibres. En revanche, pour un mélange peu renforcé en fibres, la casse des fibres résulte des interactions fibres-matrice. La casse des fibres est aussi intensifiée pour un temps de mélange plus important ou pour une plus forte vitesse de rotation. Enfin, une conclusion importante de Fisa est qu'il existe une très bonne corrélation entre la casse des fibres et l'augmentation de l'énergie de mélange quels que soient la vitesse de rotation ou le temps de mélange. Cette corrélation est aussi observée par Inceoglu et *al.* (2011).

Shimizu et *al.* (1997) ont également mené des recherches intéressantes sur le compoundage du polypropylène avec des fibres de verre au mélangeur. Ils ont établi qu'à partir d'une certaine contrainte critique, la casse des fibres est régie par « le nombre total de rotations », qui est le produit de la vitesse de rotation par le temps de mélange (Figure I.34). C'est donc une déformation cumulée

qui contrôlerait la rupture des fibres jusqu'à une longueur critique (Figure I.34b). La densité de fibres restées longues peut influencer les propriétés mécaniques et est un autre résultat intéressant à analyser. D'après Inceoglu et *al.* (2011), la fréquence de ces longues fibres dépend davantage du débit, donc du temps de mélange, que de la vitesse de rotation des vis.



**Figure I.34.** Relation entre la longueur finale moyenne des fibres et le nombre de tours. (a) La matrice est visqueuse : la contrainte nécessaire pour que la casse des fibres soit uniquement régie par « le nombre total de rotations » est atteinte (même pour des faibles vitesses de rotation). (b) La matrice est plus fluide : la contrainte minimum n'est pas atteinte pour des faibles vitesses de rotation, inférieures à 20 rpm [Shimizu et *al.* (1997)]

### ➤ Modélisation de la casse

Shon et *al.* (2005) ont abouti aux mêmes conclusions que Shimizu et *al.* (1997) concernant la dépendance de la casse des fibres avec la déformation cumulée. Ils ont proposé en 2005 l'un des seuls modèles cinétiques de casse qui existe, dans lequel interviennent la déformation cumulée ( $\gamma = \sum \gamma_i t_i$ ) et la longueur initiale des fibres ( $L_0$ ). L'évolution de la longueur des fibres en fonction du temps est donnée par l'équation suivante :

$$L(t) = [L_0 - L_\infty] \exp(-k_f t) + L_\infty \quad [\text{Eq I.3}]$$

avec  $k_f$  une constante de casse,  $L_0$  la longueur initiale des fibres,  $L_\infty$  la longueur limite en dessous de laquelle le flambement n'est plus possible et  $t$  le temps de mélange.

La constante  $k_f$  dépend d'une autre constante de casse, propre à la fibre étudiée ( $k_l$ ), du taux de fibre ( $\phi$ ) et du taux de cisaillement ( $\gamma$ ) :

$$L(t) = [L_0 - L_\infty] \exp(-k_l \phi \times \gamma) + L_\infty \quad [\text{Eq I.4}]$$

Dans un mélangeur interne, la notion de déformation cumulée correspond au nombre de tours accomplis par les rotors, c'est-à-dire au produit de la vitesse des rotors ( $N$ ) par le temps de mélange. Le taux de cisaillement peut être approximé à partir de la vitesse de rotation [Bousmina et *al.* (1999)]. En revanche, pour l'extrusion, il faut utiliser des logiciels de modélisation pour avoir accès au cisaillement global.

Le modèle de Shon-Liu-White peut être critiqué car il ne prend pas en compte la notion de contrainte. Or, on a vu précédemment [Shimizu et *al.* (1997)] qu'il fallait dépasser une certaine

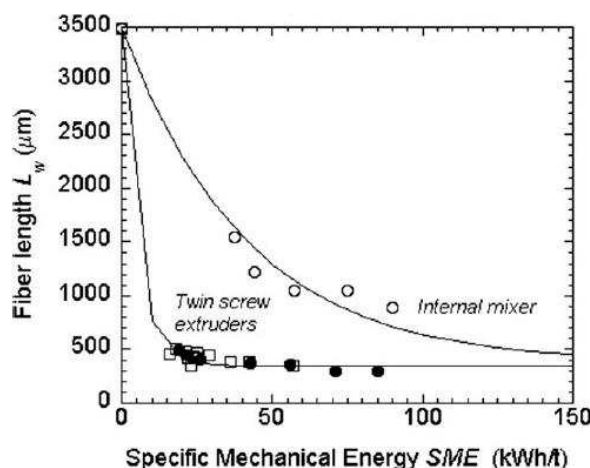
contrainte pour que cette dépendance avec la déformation cumulée soit valable. Ce modèle n'est donc pas valide pour tous les cas, surtout lorsque la fluidité de la matrice est élevée et que le niveau de contraintes est faible. Dans une étude de Inceoglu et *al.* (2011) avec du polyamide, la corrélation de  $L_w$  avec la déformation cumulée ne se retrouve pas systématiquement, et surtout pour le cas du mélangeur interne. Pour pallier cette lacune du modèle précédent, Inceoglu et *al.* ont proposé de considérer un autre paramètre : l'énergie mécanique spécifique (*EMS*). L'*EMS* est calculée à partir de l'intégration du couple dans le temps et permet de rendre compte de l'ensemble des paramètres de mélange (temps, vitesse des rotors, taux de fibres, viscosité..).

L'équation du modèle de Shon-Liu-White devient alors :

$$L(t) = [L_0 - L_\infty] \exp(-k' EMS) + L_\infty \quad \text{Eq [I.5]}$$

avec  $k'$  une nouvelle constante de casse, qui est propre à l'équipement de mélange utilisé cette fois.

Dans l'étude de Inceoglu et *al.* (2011), la constante  $k'$  a été trouvée plus faible d'un facteur 10, pour le mélangeur interne par rapport à l'extrudeuse baxis corotative (Figure I.35).



**Figure I.35.** Evolution de  $L_w$  avec l'énergie mécanique spécifique (*EMS*) pour trois procédés de mélange : un mélangeur interne (ronds vides), une extrudeuse de laboratoire (ronds pleins) et une extrudeuse industrielle (carrés vides) [Inceoglu et *al.* (2011)]

### II.2.2 Cas de fibres plus flexibles : les fibres cellulosiques

#### ➤ Mécanismes et description de la rupture

Les mécanismes qui gouvernent la rupture des fibres cellulosiques sont moins bien compris et moins étudiés que pour les fibres de verre. Leur structure naturelle plus complexe, leur morphologie très variable et leur flexibilité différente vont mener à des mécanismes de casse différents et à des entrelacements de fibres plus importants.

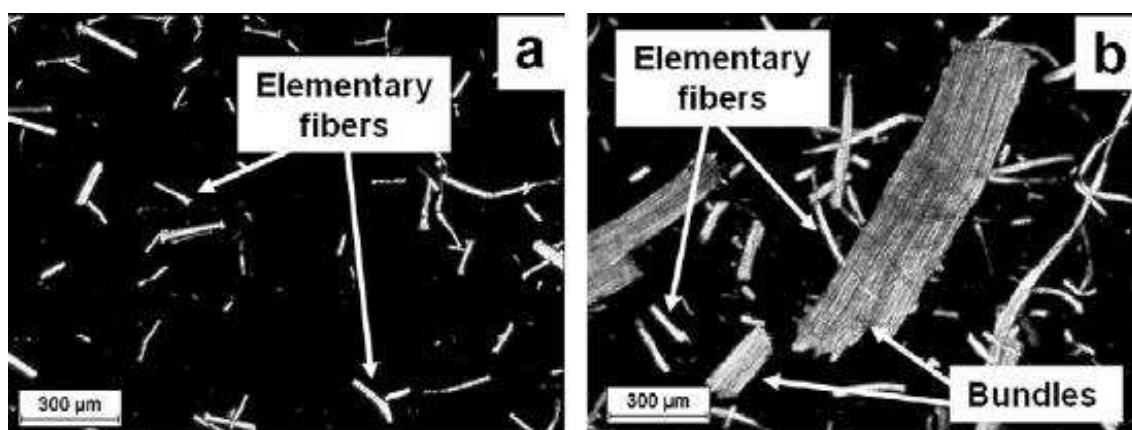
Il existe une grande variété de fibres cellulosiques qui diffèrent entre elles par leur morphologie, leur structure, leur composition chimique et leur flexibilité. Les mécanismes et les causes de leur rupture ne vont pas être forcément identiques pour toutes les espèces, ce qui complique l'analyse de la littérature par rapport aux fibres de verre. Le point commun des fibres naturelles reste leur forte teneur

en cellulose et leur flexibilité, mais il faut rester vigilant et ne pas généraliser trop vite un résultat observé pour un type de fibre. Les fibres pures en cellulose ont, elles, une structure plus régulière et une morphologie plus proche de celle des fibres de verre car elles sont unitaires et non liées entre elles par une matrice pectidique. En revanche, elles sont aussi plus flexibles que les fibres de verre.

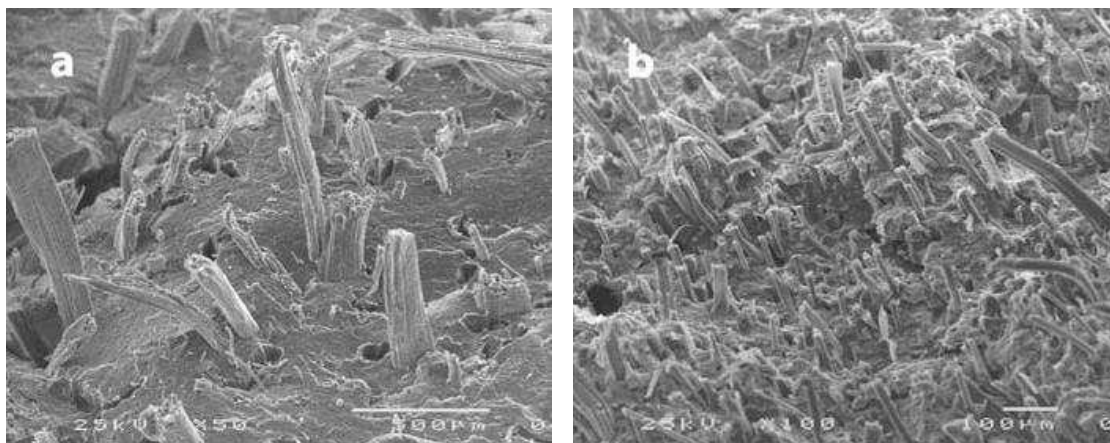
#### ➤ Casse transversale des fibres naturelles

Une différence notable par rapport aux fibres de verre est que beaucoup de fibres naturelles (lin, chanvre, sisal, jute, abaca..) se présentent sous forme de faisceaux qui associent plusieurs fibres élémentaires bien « collées » entre elles. Les fibres naturelles cassent donc par rupture intracellulaire dans leur longueur sous l'effet des contraintes et du cisaillement (**fragmentation**), mais elles cassent également par rupture intercellulaire dans le sens de la largeur, avec la dissociation transversale des faisceaux (**décohésion**). La fracture intervient alors au sein du ciment pectidique (aussi appelé lamelle mitoyenne) qui sert d'interphase entre les fibres élémentaires dans le faisceau.

Il est reporté dans la littérature que les faisceaux de fibres ne se séparent pas systématiquement en fibres unitaires pendant le mélange avec la matrice. Dans une étude de Le Duigou *et al.* (2008), des fibres de lin mélangées à du PLA par extrusion monovis à 20 tr/min conservent un diamètre de 150  $\mu\text{m}$  (diamètre initial de 182  $\mu\text{m}$ ), avec un rapport de forme autour de 20. Ensuite, les compounds sont soumis à plusieurs cycles d'injection afin d'étudier les effets d'un recyclage potentiel. Après une injection, le rapport de forme des fibres chute à 9 pour un diamètre de 50  $\mu\text{m}$ . Après un cycle de 4 injections successives, ce rapport de forme est toujours autour de 10 mais le diamètre est encore réduit à 20  $\mu\text{m}$ . Les casses par décohésion et par fragmentation se déroulent conjointement, ce qui explique la constance du rapport de forme au cours de plusieurs cycles d'injection. En revanche, deux autres études révèlent que les faisceaux de lin se séparent totalement en fibres élémentaires dès le compoudage avec du PP, contrairement à des faisceaux de sisal [Oksman *et al.* (2009), Le Moigne *et al.* (2011)] (Figures I.36 et I.37).



**Figure I.36.** Photos de microscopie optique (lumière polarisée) des fibres extraites par dissolution des composites. (a) PP/4 % PP-g-MA/40 % lin. Les faisceaux de lin sont tous dissociés.(b) PP/4 % PP-g-MA/40 % sisal. Il reste des faisceaux de sisal après compoudage au mélangeur interne [Le Moigne *et al.* (2011)]



**Figure I.37.** Observations MEB de la fracture de composite polypropylène fibres naturelles.

(a) PP/sisal. Présence de faisceaux de sisal. (b) PP/lin. Les faisceaux de lin sont pratiquement tous dissociés en fibres élémentaires [Oksman et *al.* (2009)]

### ➤ Création de petites particules lors de la casse

Une autre différence avec les fibres de verre dans les mécanismes de casse est la présence de nombreuses petites particules, inférieures à 60 µm, après compoundage. On peut d'ailleurs voir ces petits fragments sur les photos contrastées de la Figure I.36. Seules les analyses automatiques peuvent quantifier ce phénomène. Or, dans la littérature, il est courant de réaliser des distributions manuelles sur des centaines de fibres de verre qui cassent en fragments plus réguliers, de longueurs supérieures à 60 µm. Il est difficile de réaliser des analyses automatiques sur des fibres naturelles, qui se chevauchent, offrent peu de contraste et présentent des extinctions sous lumière polarisée. Toutefois, Le Moigne et *al.* (2011) ont pu parvenir à quantifier sur des milliers de fibres entre 30 et 50 % de particules inférieures à 45 µm pour des fibres de lin et de sisal et autour de 80 % pour des pailles de blé (composites à matrice polypropylène réalisés au mélangeur interne). Ces particules ne renforcent probablement pas mécaniquement les composites, mais elles peuvent jouer sur leur comportement rhéologique. Leur provenance peut s'expliquer facilement par la structure plus compliquée des fibres naturelles sous forme de couches. Cette structure mène à des distributions de tailles très dispersées et l'on imagine que la casse des fibres naturelles ne va pas être de type fragile comme pour les fibres de verre.

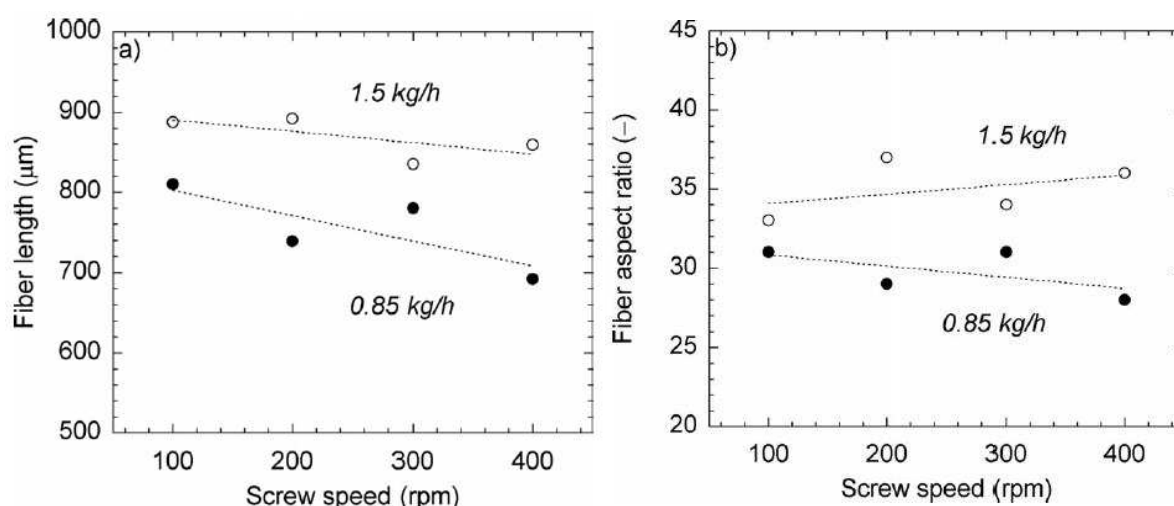
La grande particularité des fibres naturelles est donc de casser à la fois longitudinalement (fragmentation) et transversalement par la dissociation des faisceaux (décohésion). Une diminution du diamètre unitaire avec une fibrillation des fibres est également envisageable. Pour optimiser les propriétés des composites, le plus grand rapport de forme  $L/D$  est recherché. L'objectif est donc de trouver un compromis dans le procédé de mélange pour favoriser la décohésion des faisceaux de fibres, mais limiter leur fragmentation. Grâce à cette particularité des fibres naturelles sous forme de faisceaux, le rapport de forme peut même augmenter après le mélange avec la matrice, ce qui ne pourrait jamais arriver avec des fibres unitaires de verre [Iannace et *al.* (2001)].

### ➤ Facteurs qui gouvernent la rupture

#### ▪ *Influence des paramètres de mélange et de la viscosité de la matrice*

Comme pour les fibres de verre, le compoundage conduit à de très forts dommages pour les fibres cellulosiques. Pour Iannace et *al.* (2001), la décohésion et la fragmentation des fibres de sisal dans une matrice « Mater-Bi® » sont corrélées à l'importance des contraintes développées dans le mélangeur interne. Ils ont observé une réduction plus conséquente de la longueur et du diamètre des fibres avec une augmentation de la vitesse des rotors ou avec une diminution de la température, ce qui correspond bien dans les deux cas à une hausse des contraintes. En revanche, malgré ces réductions à la fois en longueur et en diamètre, le rapport de forme des fibres de sisal augmente avec la vitesse de rotation ou avec la diminution de la température. Ceci indique que le mécanisme de décohésion des faisceaux est plus important que le mécanisme de fragmentation : ces deux mécanismes ne sont pas concomitants de façon quantitative.

Beaugrand et Berzin (2012) ont également observé une diminution de la longueur de fibres de chanvre avec l'augmentation de la vitesse de rotation en extrusion bivis. Mais le rapport de forme ne varie que très peu. Ici, les phénomènes de décohésion et de fragmentation se compensent (Figure I.38).



**Figure I.38.** Influence de la vitesse de rotation pour deux débits sur les dimensions de fibres de chanvre coumpoundées avec du polycaprolactone en extrusion bivis. (a) Evolution de la longueur moyenne pondérée. (b) Evolution du rapport de forme moyen [Beaugrand et Berzin (2012)]

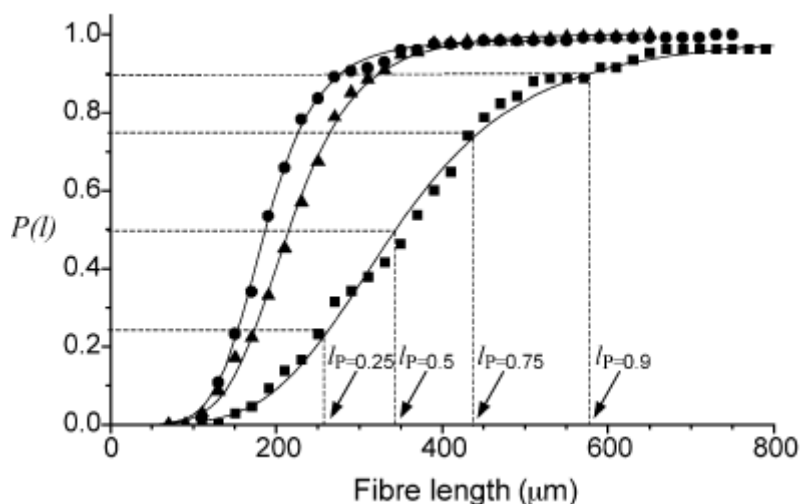
En revanche, pour des fibres cellulosiques présentes initialement sous forme unitaire (curaua dans PE et PP, Arbocel® dans PLA), le rapport de forme diminue avec la vitesse de rotation [Mano et *al.* (2010), Le Marec (2011)]. Cette fois, c'est le mécanisme de casse par fragmentation qui domine. En effet, la casse transversale des fibres unitaires peut se traduire par une défibrillation des fibres et par un effet de pelage de la surface. Mais ces effets ne seront jamais aussi marqués que la décohésion des fibres unitaires d'un faisceau. Le mécanisme important de décohésion propre aux faisceaux de fibres naturelles est donc très intéressant. Le rapport de forme initial peut même être multiplié par deux après compoundage [Iannace et *al.* (2001)]. Pour une fois, l'optimisation du rapport de forme n'est pas contradictoire avec la dispersion des fibres favorisée aussi par de plus fortes contraintes.



Joseph et *al.* (1999) ont également conclu qu'une vitesse de rotors plus importante en mélangeur interne et qu'une température plus faible mènent à davantage de fragmentation pour des fibres de sisal renforçant une matrice PP. Par contre, l'évolution des diamètres n'a pas été étudiée. Le Marec (2011), quant à lui, n'a pas trouvé d'influence de la température (entre 170 et 190°) sur la casse de fibres pures en cellulose Arbocell® lors de leur compoundage en mélangeur interne avec du PLA.

L'influence de la viscosité des matrices a été étudiée par Mano et *al.* (2010) pour des composites PP et PE chargés par des fibres de curaua. Dans la matrice plus visqueuse, les fibres des faisceaux se séparent davantage et les fibres se fragmentent plus en longueur (à 250 rpm,  $L_n = 290 \mu\text{m}$ ,  $D_n = 26 \mu\text{m}$ ,  $(L/D)_n = 18$ ). Par contre, dans la matrice plus fluide, les faisceaux se dissocient et se cassent moins (à 250 rpm,  $L_n = 900 \mu\text{m}$ ,  $D_n = 73 \mu\text{m}$ ,  $(L/D)_n = 15$ ). L'augmentation des contraintes provoque donc, là encore, plus de décohésion et de fragmentation des fibres.

Les longueurs moyennes de fibres de lin (dans du polyester) et de sisal (dans du Mater-Bi®) tendent vers des valeurs limites après un certain temps de mélange [Baiardo et *al.* (2004), Iannace et *al.* (2001)]. De même, en extrusion bivis, un plus faible débit et donc un temps de séjour plus élevé augmente la fragmentation des fibres (Figure I.38a) [Beaugrand et Berzin (2012)]. Les distributions de longueurs deviennent également plus étroites comme pour les fibres de verre (Figure I.39) [Baiardo et *al.* (2004)]. Pour le cas des fibres de sisal, les évolutions des diamètres et des rapports de forme avec le temps ont aussi été étudiées et les conclusions de Iannace et *al.* (2001) sont les mêmes que précédemment pour l'impact de la vitesse de rotation et de la température. C'est-à-dire que le diamètre et la longueur des fibres de sisal diminuent avec le temps de mélange mais, à l'inverse, le rapport de forme augmente et est même doublé après une dizaine de minutes de mélange. En revanche, Beaugrand et Berzin (2012) ont constaté une diminution du rapport de forme de fibres de chanvre avec un débit plus faible en extrusion (Figure I.38b).



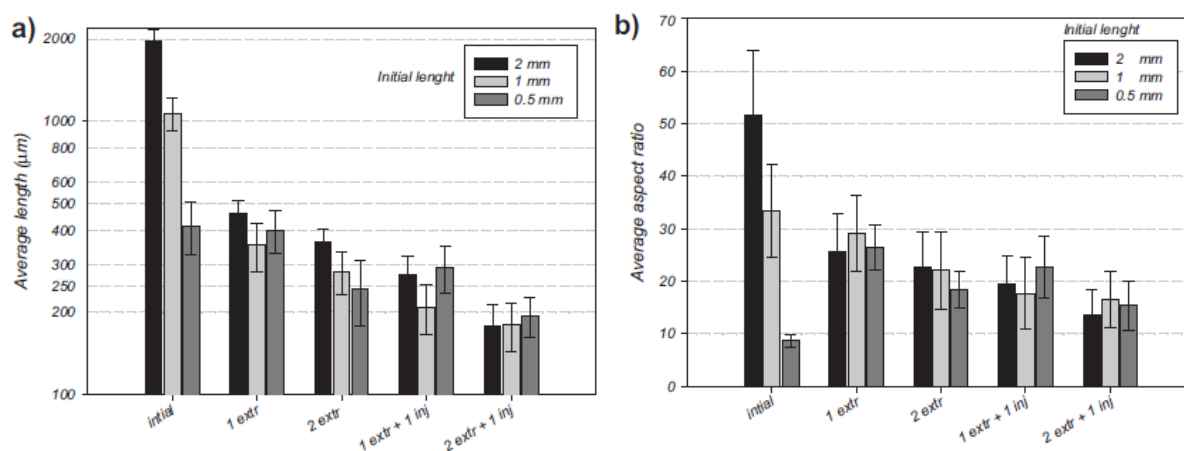
**Figure I.39.** Influence du temps de mélange sur la distribution cumulative des longueurs de fibres de lin compoundées dans une matrice polyester dans un mélangeur interne à 25 tr/min. Les carrés correspondent à un temps de mélange de 5 minutes, les triangles à un temps de mélange de 10 minutes et les ronds à un temps de mélange de 15 minutes [Baiardo et *al.* (2004)]

Quijano-Solis et al. (2009) ont mené une analyse plus statistique de l'influence des conditions de mélange sur la casse de fibres de bois « Aspen » et de pailles de blé. Ils ont conclu que la casse est influencée par la température finale de mélange et par la vitesse de rotation. Par contre, ils se sont intéressés en plus à la morphologie initiale des fibres qui n'avait apparemment encore jamais été prise en compte pour les fibres cellulosiques.

▪ *Influence de la morphologie initiale des fibres*

Dans beaucoup d'études, la morphologie initiale des fibres n'est pas bien explicitée et mériterait d'être davantage étudiée. Quijano-Solis et al. (2009) ont étudié la casse de fibres longues et courtes de bois et de pailles de blé compoundées au mélangeur interne avec une matrice PP. Ils concluent que les fibres plus longues sont davantage réduites en longueur puisqu'elles possèdent à la fin la même longueur moyenne en poids ( $L_w$ ) que des fibres courtes. Par contre, leur étude quantitative sur les paramètres influant la casse révèle que les conditions de mélange sont plus impactantes que la morphologie initiale des fibres.

Ausias et al. (2013) n'ont pas observé d'influence de la longueur initiale des fibres sur le rapport de forme final après mise en œuvre avec une matrice PP (extrusion monovis et injection). Les fibres avaient des longueurs initiales de 2, 1 et 0,5 mm et leurs rapports de forme finaux sont respectivement autour de 25 après un cycle d'extrusion, 20 après un cycle d'extrusion et un cycle d'injection et ces rapports de forme atteignent une valeur limite autour de 15 après deux cycles d'extrusion suivis par une mise en forme par injection (Figure I.40).



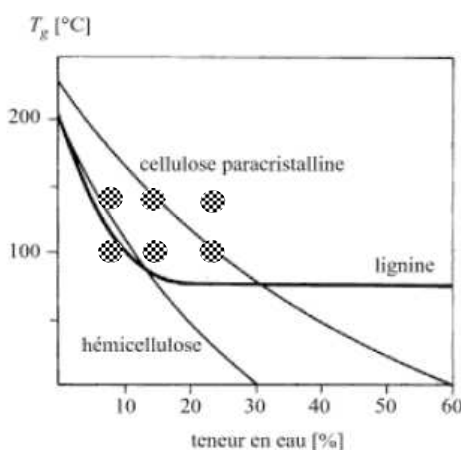
**Figure I.40.** Composites PP/13,2 vol% lin. Effet de la longueur initiale des fibres et du nombre de cycles d'extrusion et d'injection sur les dimensions finales des fibres. (a) Evolution de la longueur moyenne finale des fibres. (b) Evolution du rapport de forme moyen final des fibres [Ausias et al. (2013)]

Comme pour les rapports de forme, les longueurs moyennes finales ne sont pas non plus beaucoup impactées par les longueurs initiales des fibres et elles oscillent par exemple entre 350 et 450 µm après un cycle d'extrusion. L'injection mène également à la casse des fibres, mais celle-ci est nettement moins sévère que lors du compoundage. La longueur moyenne finale des fibres de lin atteint une valeur limite de 185 µm après deux cycles d'extrusion et un cycle d'injection.

Un phénomène intéressant est l'augmentation du rapport de forme des fibres de 0,5 mm malgré les contraintes et les déformations imposées. Comme cela avait été observé par Iannace et *al.* (2001) pour du sisal, le rapport de forme peut augmenter après compoundage si le mécanisme de décohésion prédomine par rapport au mécanisme de fragmentation. Or les fibres de lin 0,5 mm ne sont presque pas coupées après un cycle d'injection puisque leur longueur ne diminue que de 4 %. D'après la Figure I.40, les fibres de lin les plus courtes ont initialement une longueur moyenne autour de 400  $\mu\text{m}$  et un rapport de forme moyen autour de 10 ce qui suggère un diamètre initial de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . La longueur moyenne finale se situe également vers 400  $\mu\text{m}$  alors que le rapport de forme moyen final est autour de 26. Le diamètre final moyen est donc proche d'une valeur de 15  $\mu\text{m}$ . Bien sûr, le diamètre moyen n'est pas égal à la longueur moyenne divisée par le rapport de forme moyen, mais ce calcul permet de donner une idée sur son ordre de grandeur. Ainsi, les fibres de 400  $\mu\text{m}$  se sont pratiquement toutes dissociées en fibres élémentaires dès la première extrusion.

▪ *Influence des composants viscoélastiques amorphes des fibres*

Dans le but d'établir un meilleur contrôle de la casse des fibres et de pouvoir mieux moduler les mécanismes de décohésion et de fragmentation, Beaugrand et Berzin (2012) ont fait l'hypothèse que l'état des constituants amorphes des fibres de chanvre a un fort impact sur leur casse. Il est connu que la température et l'eau ont une influence sur le comportement des parois cellulaires. En effet, les composés amorphes, tels que les hémicelluloses et la lignine, peuvent subir des changements radicaux et passer de l'état vitreux à l'état caoutchoutique (et inversement) en fonction de la température et de la teneur en eau. L'eau est un facteur important car ses molécules sont connues pour avoir un effet plastifiant sur les polymères en affaiblissant les interactions entre les macromolécules et en augmentant ainsi la mobilité des chaînes. La Figure I.41 représente les évolutions de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des hémicelluloses et de la lignine considérées de façon isolée en fonction de la teneur en eau.



**Figure I.41.** Températures de transition vitreuse des hémicelluloses et de la lignine en fonction de la teneur en eau et de la température. Les 6 ronds correspondent aux 6 situations de l'étude de Beaugrand et Berzin (2012).

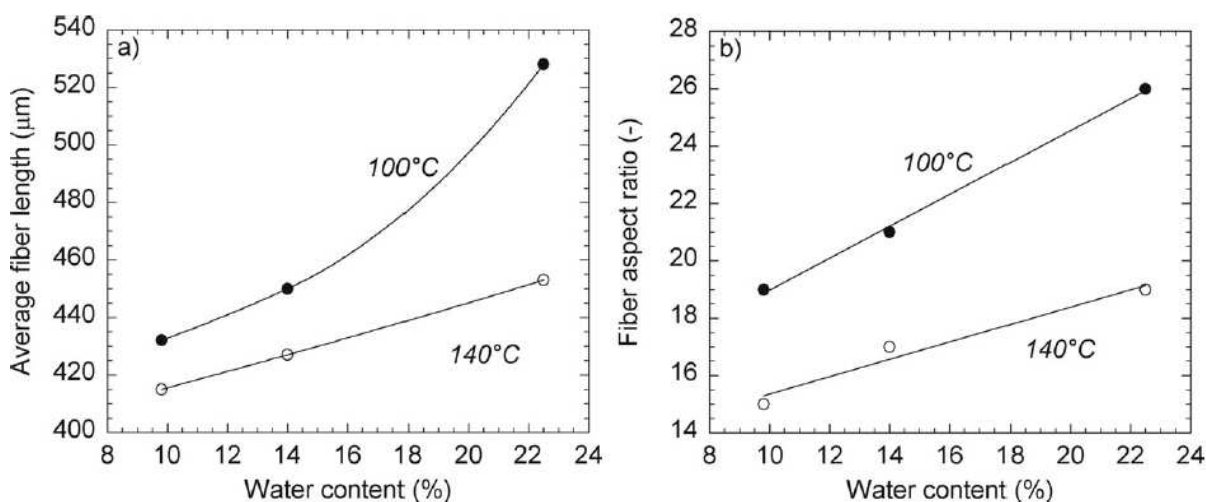
Schéma adapté de [Salmen (1982)]

Ainsi, les hémicelluloses sont tellement hydrophiles que lorsqu'elles sont saturées en eau, leur  $T_g$  devient inférieure à la température ambiante. En revanche, la lignine est plus hydrophobe et l'augmentation de la teneur en eau au-delà de 15 % n'a plus d'influence sur son comportement et sur sa  $T_g$  qui avoisine les 85° en condition saturante. De plus, les hémicelluloses et la lignine n'ont

probablement pas la même évolution de  $T_g$  que sur la Figure I.41 lorsqu'elles sont associées en matrice dans les fibres. La  $T_g$  de la cellulose cristalline n'est pas affectée par le teneur en eau. Sa structure cristalline est très stable avec des liaisons hydrogènes et son réseau cristallin n'est que très peu accessible par l'eau. Ainsi, les microfibrilles de cellulose restent cristallines et très rigides, même à température et humidité élevées. Par contre, la cellulose amorphe va elle aussi jouer un rôle sur le comportement des fibres. Ainsi, la présence d'eau dans les fibres affecte les composés amorphes et a probablement un impact sur le comportement à la rupture des fibres.

Pour étudier les effets potentiels des composés amorphes sur la casse des fibres, les fibres de chanvre ont été conditionnées à différentes humidités relatives pour moduler leur teneur en eau à 9,8 %, 14 % et 22,5 %. L'extrusion avec du polycaprolactone s'est déroulée à différentes températures (100 et 140°). Ainsi, l'étude se place dans les conditions indiquées par les six ronds hachurés sur la Figure I.41 afin de provoquer une variation dans les comportements des hémicelluloses et des lignines pour les faire évoluer de l'état vitreux (comportement rigide voir cassant) à l'état caoutchoutique (comportement souple plus élastique).

La Figure I.42 représente l'évolution des dimensions finales des fibres en fonction de leur teneur en eau et de la température de mélange. Comme imaginé en premier lieu par les auteurs, les fibres initialement plus humides (22,5 %) se cassent moins par fragmentation et ont une longueur moyenne finale de 530  $\mu\text{m}$  à 100°C contre 430  $\mu\text{m}$  pour les fibres à 9,8 % d'humidité. Il en est de même pour le rapport de forme final qui augmente avec la teneur initiale en eau des fibres. Ainsi, la mobilité des chaînes des composés amorphes induites par l'eau permet probablement une meilleure décohésion des faisceaux et une baisse de la fragmentation. Toutefois, il aurait été intéressant d'étudier le mécanisme de décohésion plus en détail et d'avoir accès aux données sur les évolutions des diamètres.



**Figure I.42.** Influence de la teneur en eau des fibres de chanvre et de la température d'extrusion sur les dimensions finales des fibres.

(a) Longueurs moyennes pondérées. (b) Rapports de forme moyens [Beaugrand et Berzin (2012)]

En revanche, la température a un effet inattendu puisque son augmentation endommage davantage les fibres, avec une diminution des longueurs et des rapports de forme. Or, l'augmentation de la température devrait permettre de rendre plus souple les amorphes et de diminuer également les contraintes imposées avec la baisse de la viscosité. Beaugrand et Berzin ont supposé que cet effet provenait d'une dégradation des fibres provoquée par un long temps de séjour de 220 secondes dans l'extrudeuse et par l'augmentation probable de la température à une valeur de plus de 160°C localement.

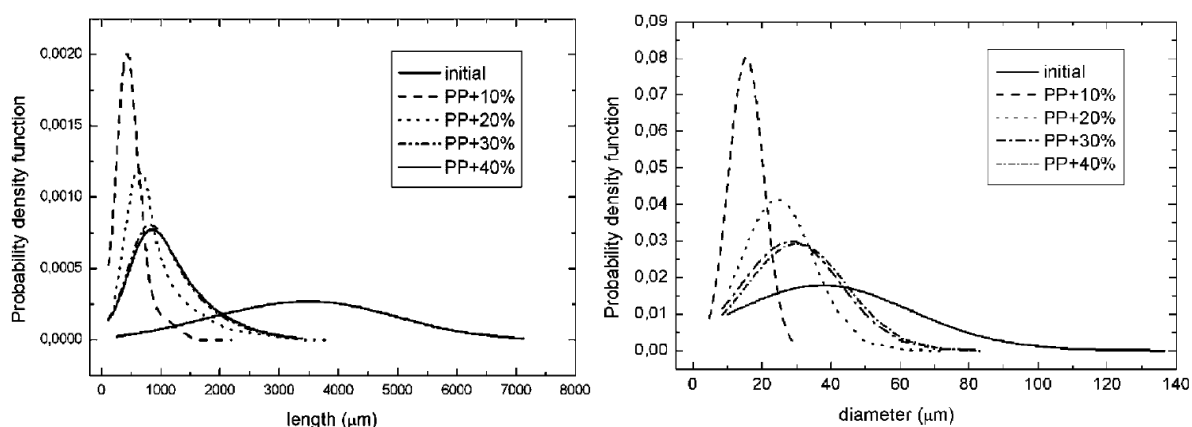
▪ *Influence de la composition chimique et de traitements sur la casse des fibres*

La composition chimique des fibres naturelles peut jouer sur leur casse et notamment sur la décohésion des faisceaux. Ainsi Oksman et *al.* (2009) expliquent que la lignine agit comme une colle pour lier les fibres unitaires entre elles. La dissociation des fibres de lin est alors facilitée par rapport aux fibres de sisal car le taux de lignine dans le lin est plus faible. D'autres études attribuent plutôt ce rôle de liant aux pectines [Stuart et *al.* (2006), Meijer et *al.* (1995)]. On parle souvent de « ciment pectidique » : les pectines cimentent les fibres élémentaires au sein d'un faisceau et sont associées avec des ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Une méthode pour dissocier les fibres consiste à ajouter de l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA). Le mécanisme d'action n'est pas encore connu de façon certaine, mais il semble que l'EDTA permette d'enlever les ions  $\text{Ca}^{2+}$ , ce qui solubilise les pectines. De plus, l'EDTA permettrait d'amplifier l'action des enzymes pectinases pour supprimer les pectines interlamellaires. Le rouissage enzymatique, appliqué parfois, peut également participer à séparer partiellement les fibres au sein du faisceau, avant compoundage. Une autre façon d'aider à la dissociation des faisceaux de fibres est d'appliquer un traitement alcalin sur la fibre. Ce traitement permet de supprimer une partie des hémicelluloses et de la lignine et de fragiliser la cohésion du faisceau. Ainsi, d'après [Iannace et *al.* (2001)], la cinétique de casse par fragmentation et décohésion de fibres de sisal est plus rapide pour des fibres préalablement traitées à la soude.

▪ *Influence de la concentration en fibres*

Contrairement aux fibres de verre, les fibres cellulosiques peuvent subir moins de dommages quand leur concentration augmente. Ce phénomène apparaît bien sur la Figure I.43 qui donne les distributions de longueurs et de diamètres de fibres pures de cellulose Lincell® (longueur initiale de 3,3 mm) en fonction de leur concentration dans des composites à matrice PP [Terenzi et *al.* (2007)]. Les composites chargés à 10 % contiennent les fibres les plus fines et les plus courtes avec les distributions de tailles les plus étroites. Les rapports de forme augmentent également avec la concentration car les fibres unitaires Lincell® se dissocient peu en fibrilles. A partir d'une certaine concentration (30 % ici), les fibres subissent des dommages équivalents. Ces résultats, opposés à ceux des fibres de verre, s'expliquent par des types d'interaction fibres-fibres très différents en fonction de la rigidité des fibres. En effet, les fibres de verre interagissent seulement entre elles par collisions en générant de la friction et de la casse. En revanche, les fibres naturelles flexibles vont en plus s'entremêler et générer des amas. Cette capacité à s'entremêler les protège de la casse lorsqu'elles entrent en collision avec d'autres fibres ou lorsqu'elles se heurtent aux rotors du mélangeur interne ou aux vis de l'extrudeuse. Ce sont donc ces deux phénomènes compétitifs de casse par collisions et par augmentation de la viscosité, et de « non casse » par formation d'amas, qui vont déterminer les dimensions finales des fibres. A concentrations faibles en fibres, ce sont les collisions et la casse qui

dominant. Pour des concentrations plus fortes au contraire, le réseau de fibres enchevêtrées est suffisamment dense pour les protéger de la casse.



**Figure I.43.** Distributions des longueurs et des diamètres des fibres de bois Lincell® pour différentes concentrations [Terenzi *et al.* (2007)]

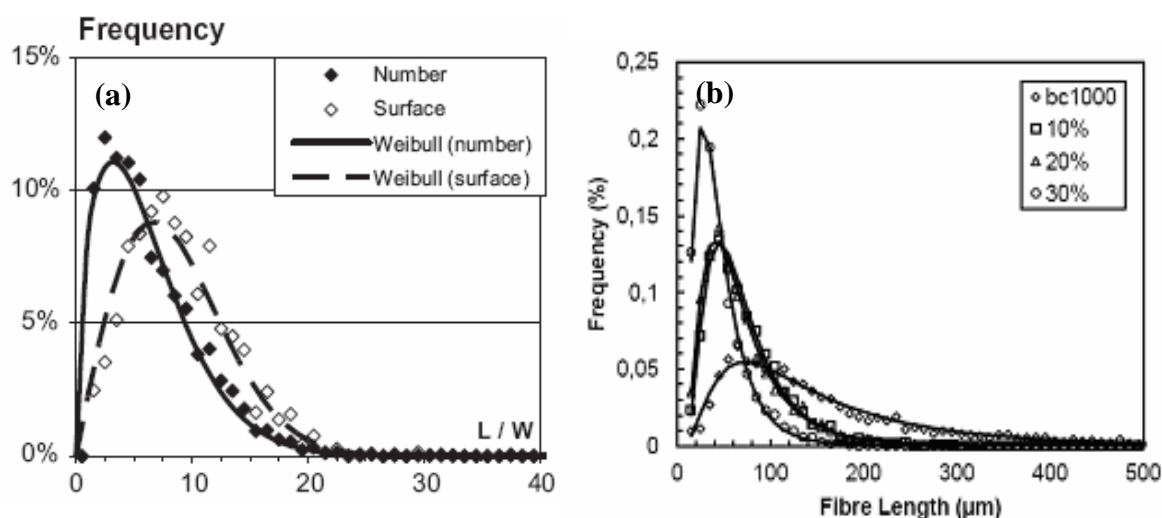
Le Marec (2011) a trouvé des résultats contradictoires avec ceux de Terenzi *et al.* (2007) pour une forte vitesse de rotation. Pour le cas de composites PLA chargés par 30 % de fibres Arbocel®, les fibres sont davantage réduites en longueur (Figure I.44b). Mais pour des vitesses de rotation plus faibles, les taux de fibres de 10, 20 et 30 % mènent à des distributions de longueurs similaires. Les fibres sont ici initialement plus courtes (700  $\mu\text{m}$  contre 5 mm pour Terenzi *et al.* (2007)). Elles sont probablement moins flexibles aussi et moins susceptibles de s'entremêler. Ceci explique probablement pourquoi elles cassent davantage à haute concentration et que leur comportement se rapproche de celui des fibres rigides.

Dans une étude de Le Moigne *et al.* (2011), la concentration (20 et 40 %) n'a pas d'influence sur les dimensions finales de fibres de lin initialement de 15 mm, dispersées au mélangeur interne dans une matrice PP. Les fibres de lin sont aussi probablement moins flexibles que les fibres Lincell® et moins aptes à former des amas. Le Moigne *et al.* ont expliqué que les deux mécanismes de friction et d'enchevêtrements se contrebalançaient alors dans leur cas.

De même, Ausias *et al.* (2013) ont observé une diminution progressive des longueurs et des diamètres moyens de fibres de lin avec l'augmentation de la concentration en fibres de 3 à 47 % en volume. Ces composites sont mis en œuvre avec une matrice PP et des fibres de lin de 2 mm, par extrusion monovis et par injection. La phase de compoundage mène à un endommagement plus conséquent des fibres et à une diminution du rapport de forme avec la concentration. Par contre, après injection, le rapport de forme n'évolue que très peu en fonction de la concentration des fibres.

### ➤ Forme des distributions de longueurs et de rapports de forme

Il est important d'être capable de prévoir les distributions de longueurs et de rapports de forme des fibres car ces distributions sont utiles dans les modèles qui prédisent les propriétés mécaniques des composites. Les distributions de tailles des fibres sont des fonctions non symétriques (Figures I.44). Le Marec (2011) a trouvé une très bonne corrélation avec une loi log normale pour des distributions de longueurs de fibres de cellulose Arbocel® (Figure I.44b). Le Moigne et *al.* (2011) ont eux conclu à une meilleure adéquation des distributions de longueurs et de rapports de forme avec une loi de Weibull à deux paramètres pour des fibres de lin, de sisal et de pailles de blé (Figure I.44a pour le lin). Ces deux fonctions log normal et Weibull sont aussi adaptées pour la description des distributions de fibres de bois [Lu et *al.* (2007)].

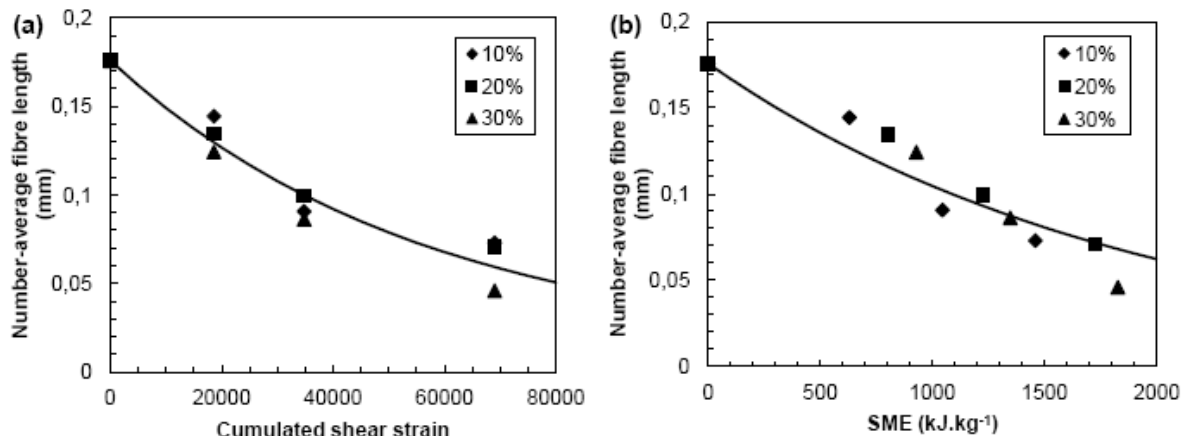


**Figure I.44.** (a) Distributions des rapports de forme de fibres de lin mélangées à du PP au mélangeur interne (40 % en masse). Les lignes représentent les fonctions de Weibull [Le Moigne et *al.* (2011)]. (b) Distributions des longueurs des fibres Arbocel® compoundées au mélangeur interne avec du PLA. Les lignes correspondent aux fonctions log normal [Le Marec (2011)]

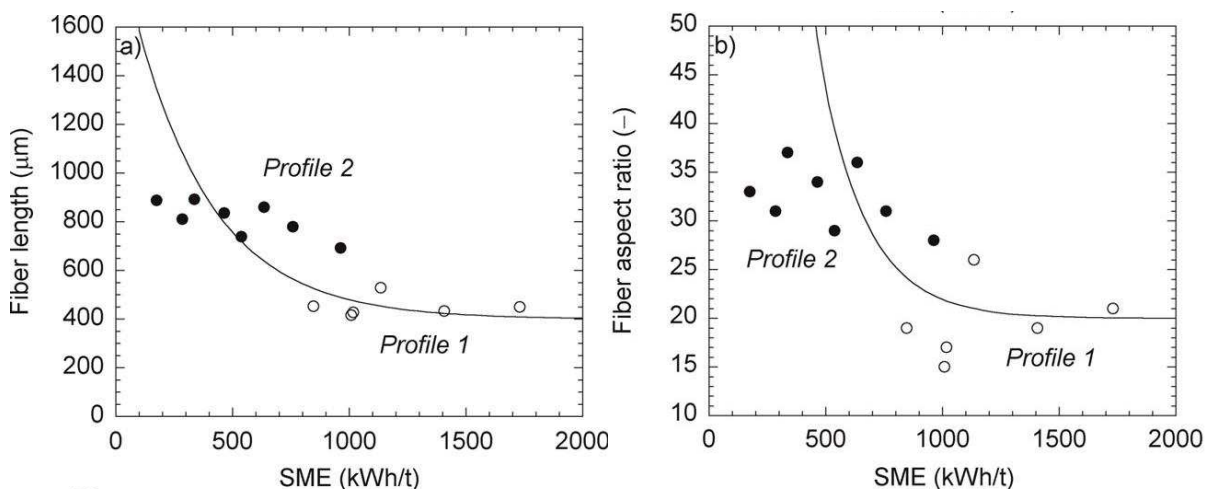
### ➤ Modélisation de la casse

Des modèles permettent d'estimer les grandeurs caractéristiques des fibres après mélange comme cela a été vu avec les modèles de Shon et *al.* (2005) et d'Inceoglu et *al.* (2011) pour les fibres de verre. Ces modèles ont récemment été transposés au cas de fibres pures en cellulose Arbocel® mélangées à du PLA (mélangeur interne) [Le Marec (2011)] (Figure I.45). Le modèle avec la déformation cumulée est davantage en accord avec les expérimentations que celui avec l'énergie mécanique spécifique. Le modèle fonctionne avec une longueur limite de 10 µm et un paramètre de casse de  $1,8 \cdot 10^{-5}$ . Beaugrand et Berzin (2012) ont également appliqué le modèle de Shon-Liu-White modifié par Inceoglu et *al.* (2011) au cas de fibres de chanvre renforçant une matrice polycaprolactone. Ils ont étudié deux profils de vis : dans le profil n°1, les fibres sont introduites en même temps que le polymère, alors qu'elles sont ajoutées après la fusion du polymère pour le profil n°2. D'après leurs observations, la rupture des fibres de chanvre peut être bien décrite par une loi exponentielle comme pour les fibres de verre [Inceoglu et *al.* (2011)] (Figure I.46). Le modèle

fonctionne avec une longueur moyenne pondérée limite de 400  $\mu\text{m}$  et un facteur paramètre de casse de  $3.10^{-3} (\text{kWh/t})^{-1}$  (fibres initialement de 2 mm). Ils ont également appliqué le modèle au rapport de forme des fibres (Figure I.46b). Ils obtiennent alors un rapport de forme limite de 20 et un paramètre de casse de  $5.10^{-3} (\text{kWh/t})^{-1}$  (rapport de forme initial de 310).



**Figure I.45.** Composites PLA/fibres cellulosiques préparés au mélangeur interne. (a) Evolution de la longueur moyenne en nombre des fibres Arbocel® en fonction de la déformation cumulée. (b) Evolution de la longueur moyenne en nombre des fibres Arbocel® en fonction de l'énergie mécanique spécifique [Le Marec (2011)]



**Figure I.46.** Composites polycaprolactone/30 % fibres de chanvre préparés par extrusion bivi. (a) Evolution de la longueur moyenne pondérée des fibres de chanvre en fonction de l'EMS (b) Evolution du rapport de forme moyen des fibres de chanvre en fonction de l'EMS. Les lignes correspondent au modèle

$$(L(t) = [L_0 - L_{\infty}] \exp(-k' EMS) + L_{\infty}) \text{ [Beaugrand et Berzin (2012)]}$$



### ***II.2.3 Bilan sur la casse des fibres***

Il existe certaines similitudes entre la casse des fibres de verre et celle des fibres cellulosiques. Cette casse est très fortement reliée dans les deux cas aux contraintes et aux déformations générées pendant le mélange. Mais il existe également des différences très marquées, comme la formation d'amas de fibres flexibles ou la dissociation latérale (décohésion) des faisceaux pour certaines fibres naturelles. Les fibres « synthétiques » cellulosiques sont quant à elles unitaires comme les fibres de verre. Dans la bibliographie, les auteurs ont tendance à ne considérer que l'effet des paramètres de mélange aux dépens de la morphologie initiale des fibres, qui est encore plus importante à considérer pour les fibres cellulosiques. En effet, la taille initiale joue sur la flexibilité des fibres et sur leur propension à créer des amas limitant la casse dès les premiers instants du mélange.

La plupart du temps, on se rend compte que seule la longueur en nombre est utilisée pour décrire les distributions de fibres cellulosiques après compoundage. Or, il est important d'analyser la forme de ces distributions, la « densité » de longues fibres présentes et la longueur moyenne en poids pour avoir une description plus précise de leur casse. L'étude de l'évolution du diamètre et du rapport de forme est encore trop souvent négligée dans de nombreux articles, alors que ces données sont essentielles pour décrire les phénomènes de décohésion et de fragmentation qui se déroulent lors de la casse des faisceaux de fibres.

Le Tableau I.4 répertorie les principales valeurs des dimensions des fibres trouvées dans les articles étudiés dans cette bibliographie. Aucune donnée n'a été répertoriée pour les fibres Tencel<sup>®</sup> dont la casse ne semble jamais avoir été étudiée. On peut remarquer que le taux de casse en longueur  $R_l$  est plus important pour des fibres initialement longues. Les rapports de forme des fibres pures en cellulose Lincell<sup>®</sup> atteignent ceux des fibres de verre, autour de 40. En revanche, pour les autres fibres cellulosiques, ces rapports après compoundage sont pour la plupart inférieurs à 20 et, dans quelques cas, inférieurs à 10. Seules deux études de 2012/2013 parviennent à préserver les fibres naturelles (chanvre et lin) d'une casse trop importante et à maintenir un rapport de forme moyen compris entre 30 et 40 [Beaugrand et Berzin (2012), Ausias et al. (2013)]. Sous le seuil d'un rapport de forme de 10, il est généralement admis que la fibre ne va pas beaucoup renforcer la matrice.

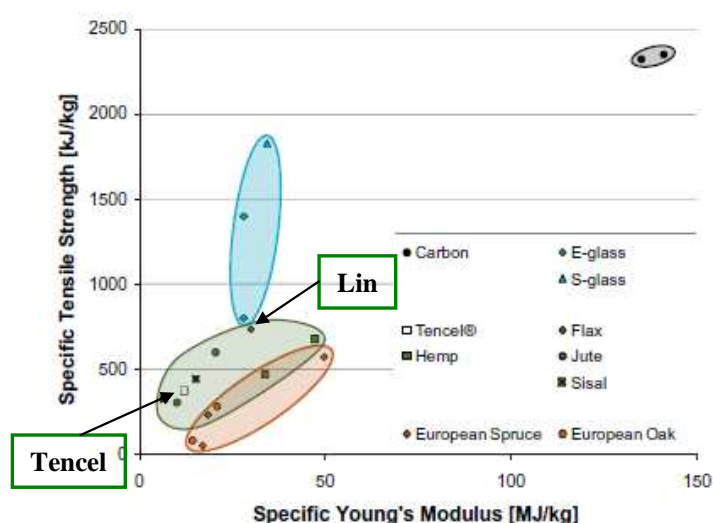
**Tableau I.4.** Comparaison entre les casses de fibres étudiées dans différents articles ( $i$  pour valeur initiale,  $n$  pour valeur moyenne en nombre finale,  $R_1$  est le rapport de  $L_i$  sur  $L_n$ , et  $R_2$  est le rapport de  $(L/D)_i$  sur  $(L/D)_n$ )

Systèmes (% massiques)	Procédés de mélange et de mise en forme	$L_i$ (µm)	$D_i$ (µm)	$(L/D)_i$	$L_n$	$D_n$	$(L/D)_n$	$R_1$	$R_2$	Références
PP / < 20 % verre	Extrusion monovis 30 rpm	3200	10	320	580	10	58	6	6	Von Turkovich et Erwin (1983)
PA / 30 % verre	Extrusion bi-vis 200 rpm	3400	10	338	325	10	40	10	11	Inceoglu <i>et al.</i> (2011)
PP / 25 % de lin	Extrusion bi-vis 100 rpm	307	–	–	258	–	–	1	–	Hornsby <i>et al.</i> (1997)
PP / 20 % de Lincell®	Mélangeur interne 100 rpm	3300	37	131	977	26	39	3	3	Terenzi <i>et al.</i> (2006)
PP / 40 % de Lincell®	Mélangeur interne 100 rpm	3300	37	131	1116	30	40	3	3	Terenzi <i>et al.</i> (2006)
PP / 28 % de lin	Extrusion bi-vis 200 rpm	6000	–	–	191	18	–	31	–	Bos <i>et al.</i> (2006)
PP / 30 % de chanvre	Compoundage inconnu	1380	125	11	610	–	8	2	1	Bourmaud <i>et Baley</i> (2007)
PP / 30 % de chanvre	Injection	610	–	8	–	–	5	–	2	Bourmaud <i>et Baley</i> (2007)
PLLA / 20 % de lin	Extrusion monovis 20 rpm	4100	182	26	2700	150	21	2	1	Le Duigou <i>et al.</i> (2008)
PLLA / 20 % de lin	Injection	2700	150	21	420	130	20	6	3	Le Duigou <i>et al.</i> (2008)
PP / 20 % de curaua	Extrusion bi-vis 250 rpm	4700	139	36	900	73	15	5	7	Mano <i>et al.</i> (2010)
PE / 20 % de curaua	Extrusion bi-vis 250 rpm	4700	139	36	290	26	18	16	2	Mano <i>et al.</i> (2010)
PP/ 40 % de lin	Mélangeur interne 100 rpm	15000	–	–	76	–	6	197	–	Le Moigne <i>et al.</i> (2011)
PP/ 40 % de sisal	Mélangeur interne 100 rpm	15000	–	–	48	–	3	313	–	Le Moigne <i>et al.</i> (2011)
PLA / 20 % d'Arbocel®	Mélangeur interne 40 rpm	700	–	35	140	25	6	5	6	Le Marrec (2011)
PP / 30 % de lin	Compoundage inconnu	3000	207	19	194	20	12	–	–	Coroller <i>et al.</i> (2011)
PP / 30 % de lin	Injection	185	19	10	185	17	11	–	–	Coroller <i>et al.</i> (2011)
PP / 20 % de lin	Extrusion monovis 20 rpm	2000	–	50	450	–	25	4	2	Ausias <i>et al.</i> (2013)
PP / 20 % de lin	Extrusion monovis 20 rpm	1000	–	32	350	–	30	3	1	Ausias <i>et al.</i> (2013)
PP / 20 % de lin	Extrusion monovis 20 rpm	400	–	10	400	–	26	1	0,4	Ausias <i>et al.</i> (2013)
Polycaprolactone / 20 % de chanvre	Extrusion bimis 200 rpm	20000	65	310	900	24	37	22	8	Beaugrand <i>et Berzin</i> (2012)

### III – Propriétés mécaniques des composites

#### III.1 Propriétés mécaniques des composites polypropylène / fibres courtes

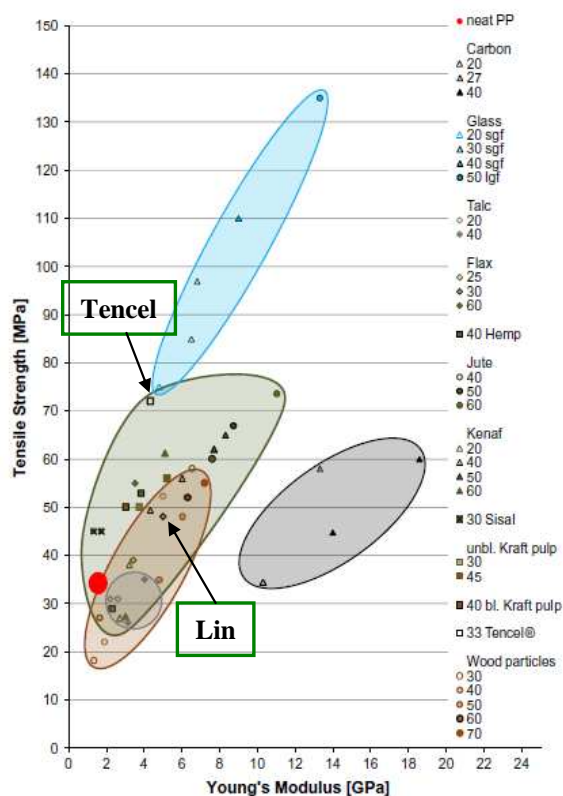
Si l'on considère les propriétés spécifiques (module et contrainte), certaines fibres cellulosiques (lin, chanvre, jute, épicéa) peuvent concurrencer les fibres de verre (Figure I.47). Les fibres de carbone paraissent quant à elles nettement moins accessibles pour l'instant. Toutefois, ceci est à relativiser car les propriétés mécaniques des composites ne sont pas toujours reliées directement aux propriétés des fibres. Par exemple, malgré leur bonne contrainte à la rupture, les fibres de carbone améliorent moins la contrainte en traction des composites polypropylène que certaines fibres végétales et que les fibres de verre (Figure I.48) [Sobczak et al. (2012)]. Ainsi, même si les fibres Tencel® paraissent moins performantes mécaniquement, elles ont une structure plus régulière qui peut leur permettre de garantir des propriétés homogènes aux composites.



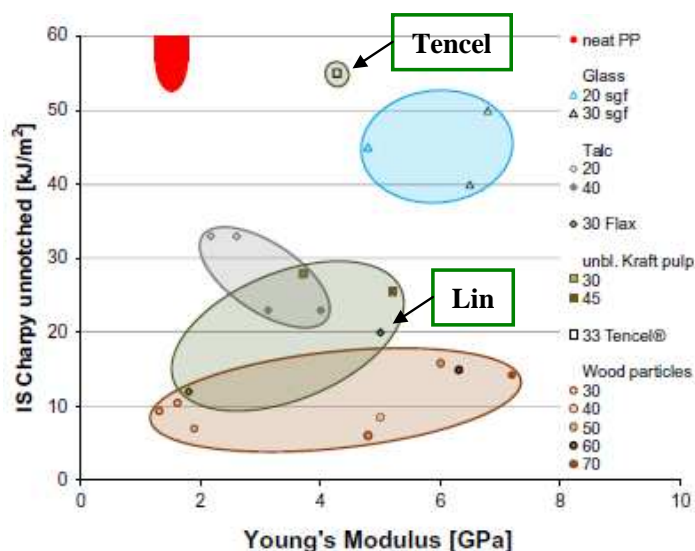
**Figure I.47.** Diagramme d'Ashby présentant la contrainte en traction spécifique de fibres cellulosiques par rapport à leur module d'Young spécifique. Comparaison avec les fibres de verre et les fibres de carbone.

[Sobczak et al. (2012)]

Sobczak et al. (2012) ont compilé plusieurs études portant sur les propriétés mécaniques des composites PP renforcés par des fibres courtes de verre, de carbone et de cellulose (lin, chanvre, jute, kenaf, sisal, bois, Tencel®). Les résultats de ces composites en terme de module d'Young, de contrainte seuil et de choc Charpy (non entaillé) sont présentés sur les Figures I.48 et I.49. Ainsi, si l'on considère un taux de renfort d'environ 30 % en masse, il apparaît que les fibres de lin et les fibres Tencel® conduisent à des composites avec un module d'Young équivalent autour de 4 à 5 GPa. En revanche, la contrainte seuil est meilleure pour les composites renforcés par les fibres Tencel® (70 MPa contre 50 MPa pour le cas du lin). Généralement, ce sont les propriétés de résilience qui sont limitantes pour permettre aux composites fibres courtes d'atteindre certaines applications. En effet, avec l'ajout de fibres, les propriétés à l'impact chutent souvent en dessous de celles de la matrice pure. Les fibres Tencel® apparaissent alors comme de très bonnes candidates pour permettre d'allier rigidité et impact, puisqu'elles permettent au composite de conserver une contrainte Charpy de 55 kJ/m². Avec les fibres de lin, cette contrainte diminue autour de 20 kJ/m².



**Figure I.48.** Diagramme d'Ashby présentant la contrainte en traction par rapport au module d'Young de différents composites PP / fibres courtes [Sobczak et al. (2012)]. Les nombres dans la légende indiquent la fraction massique de la charge ou du renfort

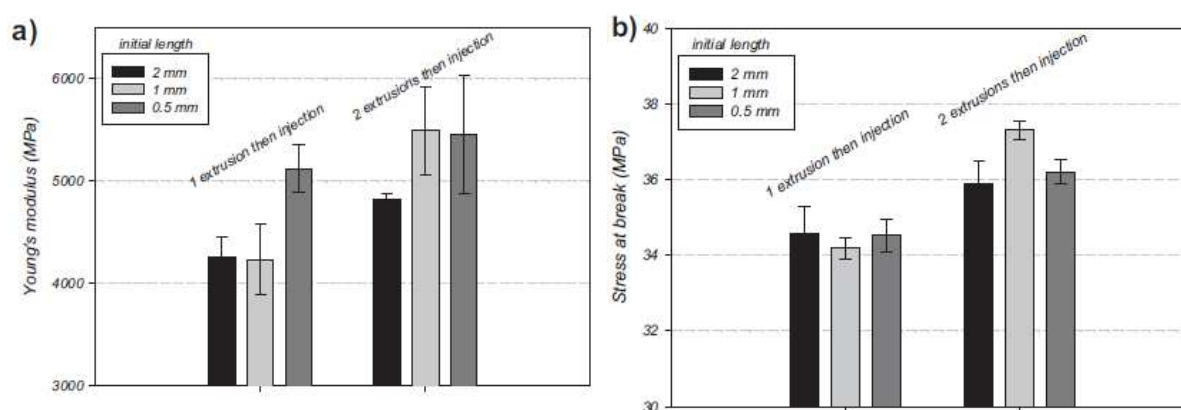


**Figure I.49.** Diagramme d'Ashby présentant la contrainte Charpy à l'impact non entaillée par rapport au module d'Young de différents composites PP / fibres courtes [Sobczak et al. (2012)]. Les nombres dans la légende indiquent la fraction massique de la charge ou du renfort.

La comparaison entre les fibres de lin et les fibres Tencel® pour renforcer des polymères ne semble pas encore avoir été menée au sein d'une même étude.

### III.2 Impact des dimensions des fibres cellulosiques sur les propriétés mécaniques en traction des composites

Cette partie résume principalement les travaux menés par Ausias et *al.* (2013), Beaugrand et Berzin (2012), et Bos et *al.* (2006) qui concernent des composites thermoplastiques renforcés par des fibres de lin ou de chanvre, et mis en œuvre par extrusion monovis, bivio ou dans un malaxeur. Ausias et *al.* (2013) ont obtenu des propriétés mécaniques différentes pour des composites PP / lin préparés à partir de fibres de lin de longueurs initiales 2, 1 et 0,5 mm. Après un cycle d'extrusion monovis et un cycle d'injection, le module d'Young des composites avec des fibres de taille initiale 0,5 mm vaut environ 5 000 MPa alors qu'il est proche de 4 000 MPa pour les fibres de lin de longueurs initiales plus grandes (2 et 1 mm) (Figure I.50). Les longueurs moyennes des fibres dans les composites ont alors une valeur proche de 300  $\mu\text{m}$ , quelle que soit leur longueur initiale (rapport de forme de 20) (Figure I.40).

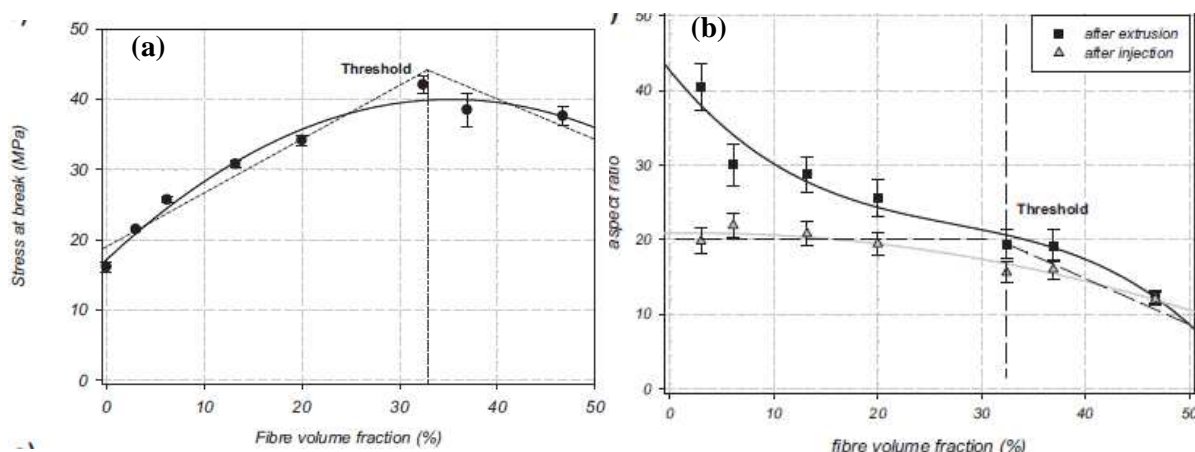


**Figure I.50.** Effet de la taille initiale et du nombre de passage en extrusion monovis sur les propriétés mécaniques de composites PP / lin (13,2 % en volume). (a) Effet sur le module d'Young. (b) Effet sur la contrainte à la rupture [Ausias et *al.* (2013)]

Le module d'Young n'est a priori pas influencé par les phénomènes de transferts de charge à l'interface, ni par le rapport de forme final du renfort. Mais cette différence pourrait résulter en une moins bonne dispersion des fibres de 2 et 1 mm, ou en un moins bon contrôle du dosage. Cette baisse du module d'Young avec une longueur initiale plus importante a également été observée pour des fibres de bois renforçant des copolymères éthylène acétate de vinyle (mélangeur interne). Un module élastique de 275 MPa est trouvé pour des composites chargés à 45 % massique en fibres de 0 à 300  $\mu\text{m}$ , alors que ce module vaut 175 MPa pour des fibres initiales de 300 à 600  $\mu\text{m}$  [Dikobe et Luyt (2006)].

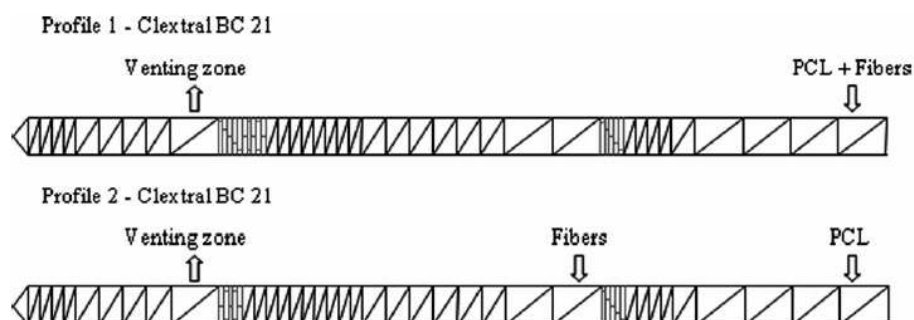
Dans l'étude d'Ausias et *al.*, le module d'Young des trois composites (fibres initiales de 2, 1 et 0,5 mm) augmente avec un cycle d'extrusion en plus, malgré la diminution des rapports de forme des fibres autour d'une valeur de 15 (Figure I.40). Cet effet de rigidification provient probablement d'une meilleure dispersion des fibres provoquée par la deuxième extrusion monovis. Cette amélioration de la dispersion est confirmée avec l'observation MEB de la section des éprouvettes. La deuxième extrusion permet sans doute d'accentuer la décohésion des faisceaux et d'améliorer ainsi la dispersion des fibres. Il aurait été intéressant que les distributions des diamètres des fibres dans les composites soient également présentées dans cet article pour mieux interpréter ces résultats.

La contrainte à la rupture des composites n'est par contre que très peu influencée par la longueur initiale des fibres. Ces fibres ont d'ailleurs le même rapport de forme final moyen quelle que soit leur longueur initiale (Figure I.40). Cette contrainte à la rupture augmente légèrement après deux cycles d'extrusion. Il est connu que le module d'Young augmente principalement avec le taux de fibres et cet effet est aussi observé par Ausias et *al.*. En revanche, pour la contrainte à la rupture, il existe un seuil maximum correspondant à une fraction volumique de 30 % (soit environ 40 % massique) à partir duquel elle diminue (Figure I.51a). Le transfert de contraintes de la matrice vers les fibres devient alors moins efficace. Ce comportement pourrait s'expliquer par la diminution du rapport de forme des fibres après injection qui est observé au-delà d'une proportion de 30 % volumique en fibres (Figure I.51b).



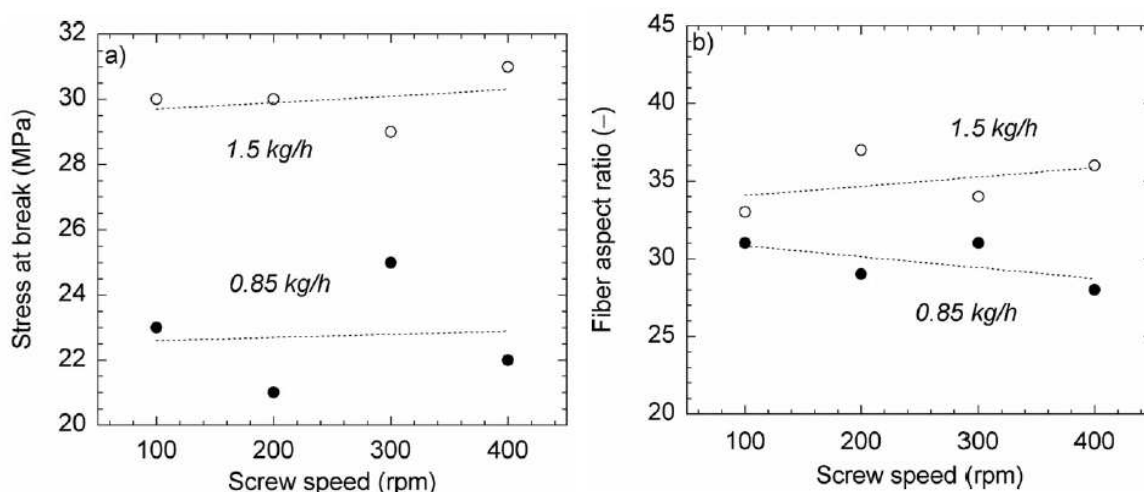
**Figure I.51.** (a) Evolution de la contrainte à la rupture de composites PP / lin en fonction de la fraction volumique en lin. (b) Evolution du rapport de forme moyen de fibres de lin après extrusion avec une matrice PP et après injection en fonction de la fraction volumique en lin [Ausias et *al.* (2013)]

Beaugrand et Berzin (2012) ont étudié les propriétés en traction de composites polycaprolactone préparés par extrusion bi-vis avec 20 % massique en fibres de chanvre. Ils ont comparé deux profils de vis illustrés par la Figure I.52. Le profil n°1 est nettement plus agressif car les fibres sont ajoutées dès le début et subissent donc la fusion de la matrice. Ces deux profils contiennent deux blocs d'éléments malaxeurs, mais le deuxième bloc est deux fois plus court dans le cas du second profil. De plus, les éléments malaxeurs y sont seulement décalés à 90° alors que certains le sont aussi à moins 45° dans le premier profil. Ainsi, l'énergie mécanique spécifique (*EMS*) appliquée aux fibres couvre une gamme de valeurs de 800 à 1 800 kWh/t pour le profil n°1 et de 200 à 900 kWh/t pour le profil n°2.



**Figure I.52.** Profils de vis utilisés par Beaugrand et Berzin (2012)

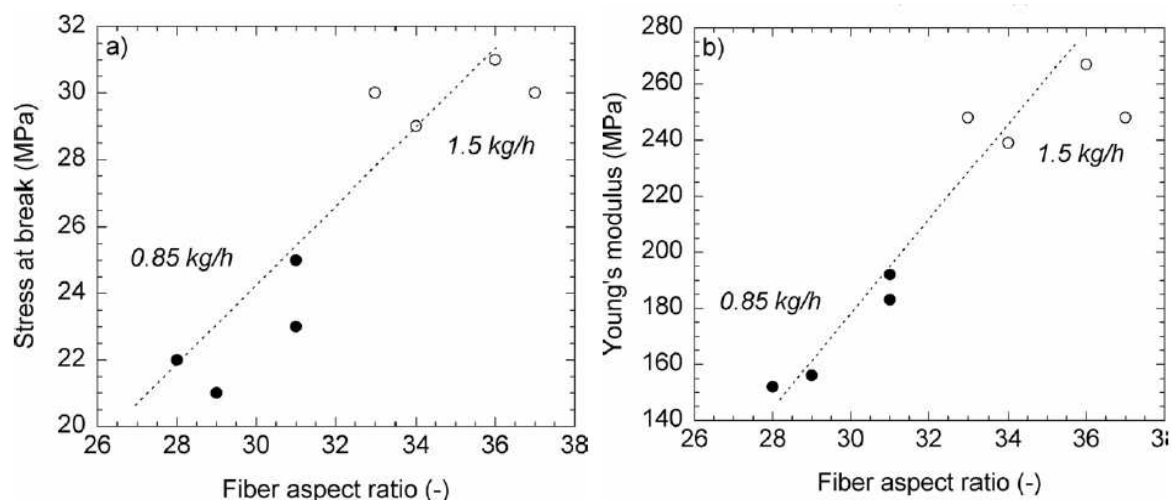
Beaugrand et Berzin (2012) ont étudié l'influence du débit et de la vitesse de rotation sur les propriétés en traction des composites. Ni le module d'Young, ni la contrainte à la rupture (Figure I.53a) ne montrent une franche évolution avec la vitesse de rotation. Ces résultats ont été corrélés à la même stabilité que suit le rapport de forme final des fibres de chanvre en fonction de la vitesse de rotation (Figure I.53b).



**Figure I.53.** Composites polycaprolactone / 20 % chanvre (longueur initiale de 2 cm) (Profil n°2). (a) Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de la vitesse de rotation pour deux débits. (b) Evolution du rapport de forme final des fibres en fonction de la vitesse de rotation pour deux débits [Beaugrand et Berzin (2012)]

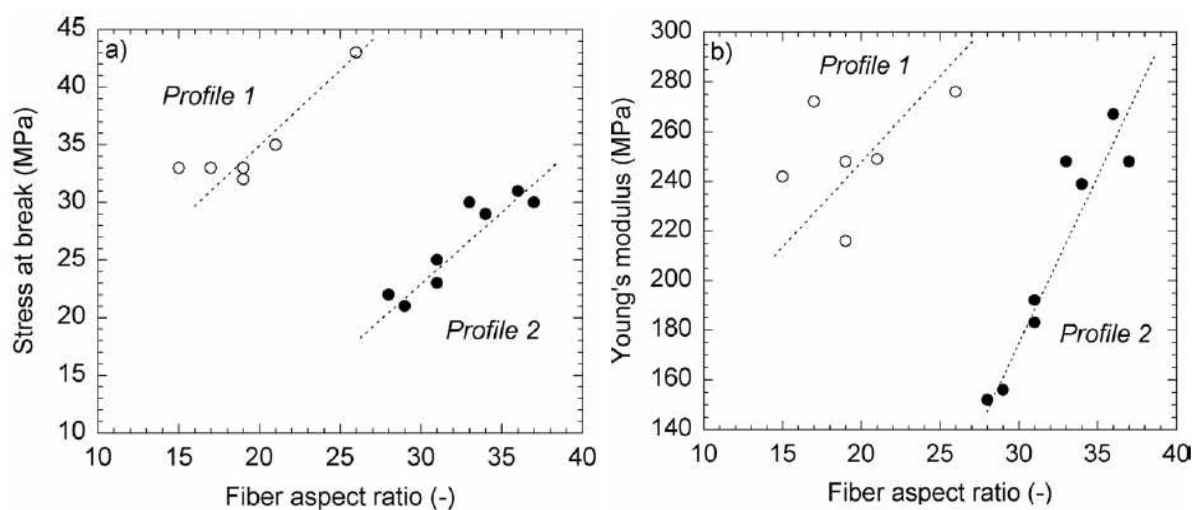
En revanche, le débit a plus d'influence puisqu'un débit plus fort permet d'augmenter le rapport de forme final des fibres et ainsi leur contrainte à la rupture (Figure I.53). De même, une hausse du débit à 1,5 kg/h permet d'augmenter le module d'Young à une valeur proche de 240 MPa contre 180 MPa pour un débit de 0,85 kg/h (Figure I.54.b). Les auteurs pensent qu'un temps de séjour plus long dans l'extrudeuse provoque davantage de dégradation des fibres malgré la faible température de mélange (140°C). Ces observations sur l'influence prépondérante du débit par rapport à la vitesse de rotation sur la casse de fibres rejoignent celles déjà remarquées pour le cas des fibres de verre [Inceoglu et *al.* (2011)].

Si ces mêmes propriétés mécaniques sont représentées en fonction du rapport de forme final des fibres, alors la contrainte et le module d'Young augmentent avec ce paramètre pour un même profil de vis (Figures I.54a et I.54b).



**Figure I.54.** Composites polycaprolactone / 20 % chanvre (longueur initiale de 2 cm) (Profil n°2). Evolution des propriétés mécaniques en fonction du rapport de forme final des fibres pour deux débits d'extrusion  
(a) Contrainte à la rupture. (b) Module d'Young [Beaugrand et Berzin (2012)]

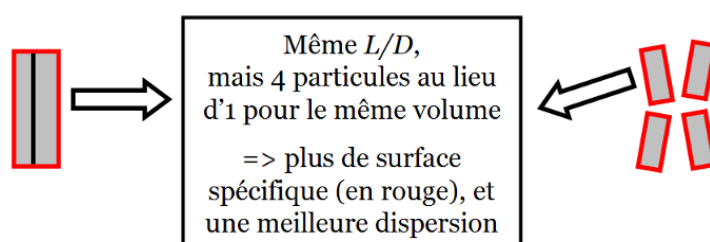
Un phénomène intéressant est illustré sur les Figures I.55a et I.55b : les propriétés en traction ne suivent pas la même évolution et la même dépendance avec le rapport de forme final des fibres pour les deux profils utilisés. Contrairement aux fibres de verre qui conservent un diamètre relativement constant au cours du compoundage, les fibres sous forme de faisceaux comme le chanvre sont soumises à une forte casse latérale avec la décohésion des fibres liées entre elles par le « ciment pectidique ». Ainsi, le rapport de forme ne permet pas de donner une description complète sur les dimensions finales des fibres. En effet, pour deux rapports de formes identiques, les fibres peuvent avoir des formes différentes avec des longueurs et des diamètres variant entre elles. Il est alors possible que le profil n°1, avec les conditions plus sévères, mène à une décohésion des faisceaux plus importante que le profil n°2. Vu que ce profil n°1 produit des fibres avec un rapport de forme plus petit, cela signifie qu'en parallèle, le profil conduirait aussi à davantage de fragmentation des fibres (fracture intracellulaire dans la longueur).



**Figure I.55.** Composites polycaprolactone / 20 % chanvre (longueur initiale de 2 cm) (250 tr/min). Evolution des propriétés mécaniques en fonction du rapport de forme final des fibres pour deux profils de vis  
(a) Contrainte à la rupture. (b) Module d'Young [Beaugrand et Berzin (2012)]

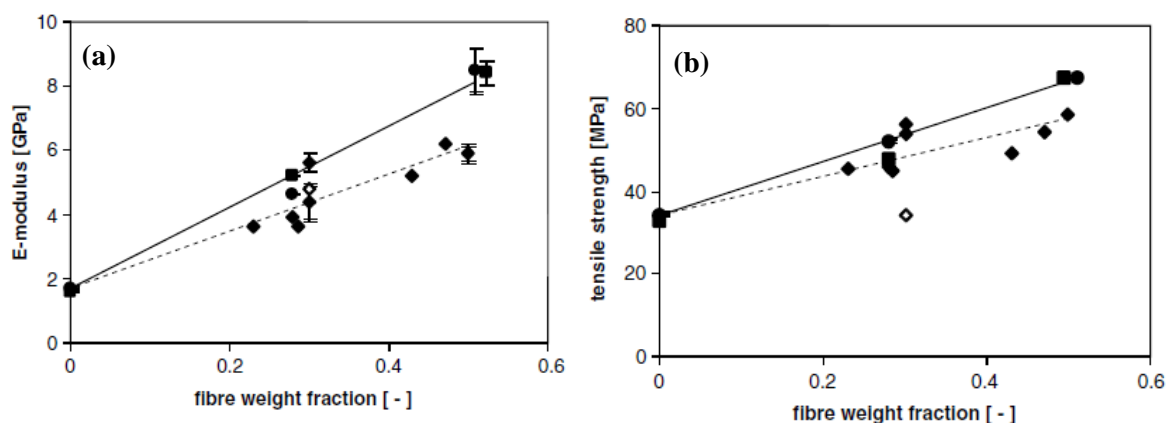


Des fibres plus fines et plus petites en longueur résultent en un nombre plus important d'interfaces et participent à augmenter le transfert des contraintes (Figure I.56). Etant donné leur plus faible dimension en diamètre et en longueur, elles se disperseront plus facilement. De plus, les fibres unitaires ont des propriétés mécaniques supérieures aux faisceaux. Ainsi, malgré les rapports de forme plus faibles provoqués par le profil n°1, les éléments cités ci-dessus pourraient expliquer pourquoi de meilleures propriétés mécaniques sont également obtenues avec ce profil. Avant d'optimiser les paramètres d'extrusion vis-à-vis des dimensions finales des fibres pour un profil de vis donné, il serait donc préférable de commencer par étudier au préalable l'impact de plusieurs profils de vis sur la morphologie des composites (dispersion, distribution, interface) et sur les propriétés mécaniques. Comme discuté auparavant, le débit influe davantage sur les mécanismes de décohésion et de fragmentation des fibres que la vitesse de rotation.



**Figure I.56.** Augmentation de la surface spécifique des fibres (dispersion) pour un même rapport de forme

Bos et *al.* (2006) ont eux montré une influence du type de procédé sur les propriétés en traction de composites PP / lin préparés par extrusion bivis et par mélange dans un malaxeur. Les fibres extrudées et malaxées ont des dimensions moyennes finales (diamètre et longueur) très proches. Malgré cela, le procédé malaxeur permet d'obtenir de meilleures propriétés en traction et ces différences sont plus prononcées pour de fortes concentrations en fibres (Figure I.57).



**Figure I.57.** Propriétés mécaniques de composites PP / lin élaborés par différents procédés en fonction de la fraction volumique de lin (présence d'un agent couplant PP-g-MA). Les ronds pleins correspondent au procédé malaxeur (pour 51 % en masse de fibres,  $L_n = 155 \mu\text{m}$  et  $D_n = 13 \mu\text{m}$ ). Les losanges pleins correspondent au procédé extrusion bivis (pour 51 % en masse de fibres,  $L_n = 172 \mu\text{m}$  et  $D_n = 16 \mu\text{m}$ ). Les losanges vides correspondent au procédé extrusion mais aucun agent couplant n'a été ajouté. Les carrés pleins correspondent à un procédé de thermocompression (non-tissés de lin / PP) [Bos et *al.* (2006)]

Les résultats obtenus ici en extrusion bivis peuvent être rapprochés de ceux d'Ausias et *al.* (2013). En effet, il apparaît également un seuil de concentration en fibres à partir duquel le module et la contrainte diminuent. Ce seuil se situe aussi autour d'une concentration massique de 30 %.

Dans le cas des composites renforcés par des fibres plus longues et mis en œuvre par des procédés plus doux (ex : thermocompression de PP avec des non-tissés lin-PP), les longueurs des fibres n'ont souvent que très peu d'influence sur les propriétés en traction. Garkhail et *al.* (2000) expliquent ce comportement par le fait que les longueurs finales des fibres dépassent la longueur critique qui permet le maximum de renforcement. Néanmoins, il est souvent dit et observé à l'aide de modèles que cette longueur critique doit être surpassée d'un facteur 3 à 10 afin que cela soit effectivement le cas.

Pour ce qui concerne l'allongement à la rupture, peu de différences sont généralement visibles entre des composites préparés par le même procédé. Toutefois, il a été observé que des éprouvettes injectées à partir de compounds PP / lin ont un allongement à la rupture de 7 % et sont plus ductiles que des composites PP / non-tissés lin-PP mis en œuvre par thermocompression. Ces derniers ont eux un allongement à la rupture inférieure à 2 % pour la même concentration en fibres. Bos et *al.* (2006) ont expliqué cette différence par les rapports de forme inférieurs obtenus dans la première situation (10 contre 120).

## **IV – Conclusions de l'étude bibliographique**

Dans une première partie, cette étude bibliographique a révélé la structure des fibres de cellulose de l'échelle moléculaire à l'échelle macrostructurale. Il est apparu que les fibres de lin sont de véritables composites avec une matrice de microfibrilles de cellulose enrobée par des constituants amorphes. Ces fibres se présentent sous la forme de faisceaux d'une centaine de micromètres de diamètre associant plusieurs fibres élémentaires. Une autre particularité est la présence de défauts transversaux, appelés genoux. Cette structure complexe et naturelle entraîne une variabilité dans les propriétés du lin, et les méthodes de caractérisation ne sont d'ailleurs pas clairement établies. Les fibres Tencel<sup>®</sup>, en revanche, sont pures en cellulose et homogènes. Dans cette étude, elles vont ainsi servir de référence pour mieux comprendre le comportement des fibres de cellulose (plus flexibles que les fibres de verre) lors de la phase de compoundage avec la matrice polymère.

Contrairement aux problématiques d'adhésion entre les fibres de cellulose et les matrices apolaires, l'optimisation du procédé de compoundage a été nettement moins mentionnée dans la littérature. Il est pourtant très important et conditionne la dispersion / distribution des fibres ainsi que leurs tailles finales. Il est nécessaire de trouver un compromis via les procédés de mélange et le bon niveau de contraintes pour parvenir à dissocier les fibres sans trop les casser.

La rupture des fibres de cellulose soumises à un écoulement n'a été que très peu étudiée pour l'instant contrairement à celle des fibres de verre. Pour ces dernières, l'étude bibliographique a montré que les mécanismes de leur rupture et les paramètres qui gouvernent leur casse ont été majoritairement identifiés. Il est ensuite apparu des similitudes avec les fibres de cellulose, dont la casse semble aussi fortement reliée aux contraintes et aux déformations générées pendant le mélange. Deux études récentes ont d'ailleurs montré que la casse de fibres pures en cellulose et de chanvre pouvait être bien décrite comme les fibres de verre à l'aide d'un paramètre unique, l'énergie mécanique spécifique. La déformation cumulée est aussi apparue être un paramètre approprié pour suivre la casse de fibres pures en cellulose.

Des différences marquées ont également été mises en évidence par rapport aux fibres de verre, comme la formation d'amas de fibres flexibles ou la dissociation latérale (décohésion) des faisceaux pour certaines fibres végétales. Le taux d'humidité des fibres s'est révélé avoir une influence sur leur casse, provoquant des différences dans le comportement de leurs constituants amorphes.

Dans la bibliographie, les études ont tendance à ne considérer que l'effet des paramètres de mélange aux dépens de la morphologie initiale des fibres, qui est encore plus importante à considérer pour les fibres cellulosiques que pour les fibres de verre. En effet, la taille initiale joue sur la flexibilité des fibres et sur leur propension à créer des amas limitant la casse dès les premiers instants du mélange. Et souvent, seule la longueur moyenne en nombre est utilisée pour décrire les distributions de fibres cellulosiques après compoundage. Or, il est important d'analyser la forme de ces distributions et d'autres grandeurs caractéristiques pour avoir une description plus précise de leur casse. Aussi, l'étude de l'évolution du diamètre et du rapport de forme n'est pas menée de manière systématique, alors que ces données sont essentielles pour décrire les phénomènes de décohésion et de fragmentation qui se déroulent pour les faisceaux de fibres. Les meilleurs rapports de forme répertoriés pour les fibres pures en cellulose se sont trouvés être proches de ceux des fibres de verre et atteignent une valeur de 40. En revanche, pour les fibres végétales, ces rapports après compoundage

sont pour la plupart inférieurs à 20. Dans le meilleur des cas, des rapports de forme moyens de 30 et 40 ont pu être préservés pour des fibres de lin et de chanvre.

L'état de l'art portant sur la relation entre les dimensions finales des fibres et les propriétés en traction des composites a montré que ces dernières ne sont pas toujours meilleurs pour des rapports de forme des fibres plus élevés. L'état de dispersion des faisceaux semble conditionner encore davantage les valeurs de contrainte seuil et de module.

Afin de progresser dans la connaissance du comportement et de la rupture des fibres cellulosiques pendant le compoundage, le présent manuscrit suit la démarche de conduire une étude très systématique et détaillée sur les relations entre les conditions opératoires et la structure de biocomposites polypropylène / fibres de lin et Tencel®. L'objectif est d'apporter de nouveaux éléments de compréhension sur les mécanismes de la rupture des fibres cellulosiques, sur les paramètres qui la gouvernent et sur les relations entre l'état des fibres dans le composite et ses propriétés en traction.



# **CHAPITRE II**

## **Matériaux et Techniques Expérimentales**

---

*Ce chapitre présente les différents matériaux et méthodes expérimentales utilisés dans cette étude. La première partie est consacrée aux matériaux. La matrice polypropylène et l'agent compatibilisant sont d'abord présentés avec leur caractérisation rhéologique. Puis, la description de la morphologie initiale des fibres cellulosiques utilisées occupe une place importante, car il est essentiel de bien connaître leurs caractéristiques pour pouvoir ensuite appréhender comment celles-ci vont évoluer lors du mélange avec le polymère et comment elles vont influencer les propriétés des composites. La deuxième partie est ensuite consacrée à la description des techniques expérimentales utilisées lors de la réalisation de ce travail. Les moyens classiques de mélange, mise en forme et de caractérisation des matériaux polymères et composites sont introduits. Une attention particulière est portée à la description de l'outil de rhéo-optique car il représente une originalité dans ces travaux.*

---

<b>I – MATERIAUX.....</b>	<b>- 73 -</b>
I.1 LA MATRICE POLYPROPYLENE .....	- 73 -
I.2 L'AGENT COMPATIBILISANT : LE POLYPROPYLENE GREFFE ANHYDRIDE MALEIQUE.....	- 79 -
I.3 LE POLYETHYLENE POUR L'ETUDE RHEO-OPTIQUE .....	- 79 -
I.4 LES FIBRES.....	- 80 -
<b>II – TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>- 89 -</b>
II.1 MISE EN OEUVRE DES COMPOSITES FIBRES COURTES A L'ETAT FONDU .....	- 89 -
II.2 CARACTERISATION DES COMPOSITES .....	- 94 -
II.3 RHEO-OPTIQUE .....	- 100 -

## I – Matériaux

### I.1 La matrice polypropylène

#### I.1.1 Généralités sur le polypropylène

Avec un tonnage estimé à 21 % du total des matières plastiques [Duval (2004)], le polypropylène (PP) est l'un des quatre polymères thermoplastiques de grande diffusion avec le polyéthylène, le polystyrène et le polychlorure de vinyle. Son faible coût, autour de 1,4 euro/kg [Plastics Information Europe (2011)], et ses bonnes propriétés mécaniques en font un polymère très utilisé pour de nombreuses applications comme l'emballage alimentaire, les pièces pour l'automobile, les appareils ménagers. Le PP fait partie des polymères thermoplastiques : c'est une matière qui se transforme à l'état fondu et durcit par refroidissement. Sa transformation physique et non chimique en fait un polymère facilement recyclable, contrairement aux thermodurcissables.

#### I.1.2 Structure du polypropylène

Le PP appartient à la famille des polyoléfines car il est issu de la polymérisation d'une oléfine (ou alcène) qui est le propylène. Pour ce qui est de sa structure moléculaire, il est constitué d'une longue chaîne carbonée linéaire (Figure II.1a). Comme le carbone portant le groupe méthyle ( $\text{CH}_3$ ) est asymétrique, cela lui confère plusieurs configurations spatiales possibles suivant le mode de polymérisation. Si tous les groupes  $\text{CH}_3$  sont du même côté du plan contenant la chaîne carbonée, le PP est dit isotactique ; mais si la répartition se fait de façon aléatoire, il est dit atactique (Figure II.1c). La chaîne peut s'arranger en pelote statistique, mais si sa configuration est régulière, elle se développe en forme d'hélice (Figure II.1b) de façon à ce que les groupements  $\text{CH}_3$  soient les plus éloignés possibles les uns des autres.

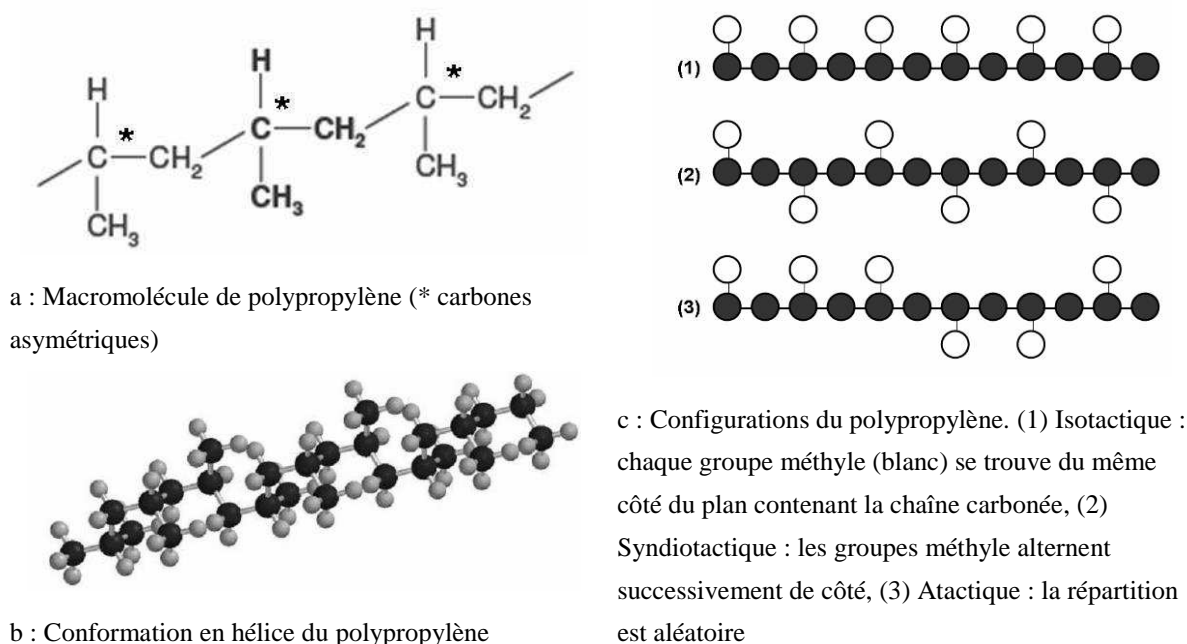


Figure II.1. Structure du polypropylène



Le PP est un polymère semi-cristallin. Lors du refroidissement à partir du fondu, les lamelles cristallines reliées par des chaînes amorphes s'organisent en superstructures appelées sphérolites. Toutefois, il arrive que des procédés de mise en forme engendrent des contraintes élevées au sein de la matière, ce qui aligne les structures dans des systèmes non sphérolitiques [Bonnet (2005)].

Un autre aspect dans la structure du PP est sa structure cœur-peau qui se forme souvent lors de son refroidissement. Le temps de refroidissement augmente de la paroi vers le cœur de la pièce, ce qui affecte les structures cristallines. En effet, davantage de germes sont formés à la surface et les sphérolites qui se développent à partir d'un germe vont avoir des tailles plus petites qu'au cœur. Par contre, si la pièce n'est pas refroidie correctement, les sphérolites sont de grande taille également près de la surface et ils peuvent être très orientés perpendiculairement à la paroi. On parle alors de transcristallinité, phénomène qui favorise la fissuration intersphérolitique et peut rendre le matériau fragile [Duval (2004)].

### ***I.1.3 Propriétés du polypropylène***

#### **➤ Propriétés générales**

Les dernières recherches sur les catalyseurs métallocènes ont permis, par rapport aux catalyseurs Ziegler Natta, le contrôle complet de l'isotacticité jusqu'à 99 %. Cela a contribué à augmenter la cristallinité du PP, mais également à rendre son point de fusion davantage modulable avec une gamme élargie de températures, de 146°C à 175°C [Duval (2004)]. Le PP a gagné en rigidité, en transparence, en résistance au choc et il a pu être synthétisé avec une distribution plus étroite des masses, avec un indice de polymolécularité autour de 2, alors qu'il était de 3-6 lors des synthèses des générations précédentes [Maier et Calafut (1998)].

La matrice utilisée dans cette étude est un polypropylène homopolymère isotactique (PP), commercialisé par Total Petrochemicals sous le nom de *PPH 5060*. Il s'agit d'un grade extrusion dont les principales caractéristiques sont données dans le Tableau II.1.

**Tableau II.1.** Propriétés physiques du polypropylène PPH 5060  
(1) Données fournisseur, (2) Données issues de [Duval (2004)]

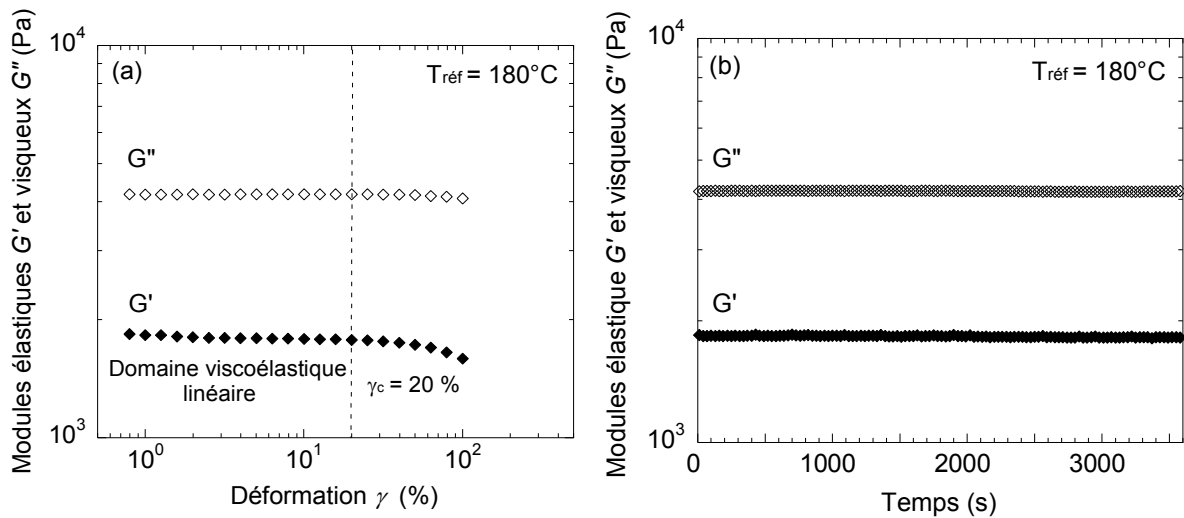
<b>Indice de fluidité (230°C/2,16kg) <sup>(1)</sup></b>	6 g/10 min
<b>Densité <sup>(1)</sup></b>	0,905
<b>Température de fusion <sup>(1)</sup></b>	164°C
<b>Masse moléculaire <sup>(1)</sup></b>	320 000 g/mol
<b>Conductivité thermique <sup>(2)</sup></b>	0,22 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
<b>Capacité thermique massique <sup>(2)</sup></b>	1700 J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>

#### **➤ Caractérisation à l'état fondu : comportement rhéologique**

Pour l'analyse des conditions d'écoulement en mélangeur interne (Chapitre IV) ou en extrudeuse (Chapitre V), il est important d'avoir au préalable bien caractérisé les paramètres

rhéologiques du PP. Il est également essentiel de connaître le comportement à l'état fondu de la matrice pour comprendre ce qu'il se passera lorsque des fibres seront ajoutées. Le polypropylène *PPH 5060* a été caractérisé en mode dynamique sur un rhéomètre à déformation imposée ARES (TA Instruments). Le protocole et le type de géométrie utilisés sont détaillés dans la section II.2.6 présentant les techniques expérimentales.

Pour une certaine gamme de déformations qui restent relativement faibles, les polymères possèdent un comportement viscoélastique linéaire, c'est-à-dire que les modules élastiques  $G'$  et visqueux  $G''$  ne sont pas affectés par l'amplitude des déformations. Cela sous entend que le système soumis à déformation n'évolue pas dans cette zone et que les effets d'orientation des chaînes macromoléculaires sont considérés négligeables. Il est donc important dans un premier temps de caractériser ce domaine viscoélastique linéaire pour effectuer ensuite toutes les mesures en se plaçant dans ces conditions. La détermination du domaine linéaire a été réalisée par un balayage en déformation à une fréquence angulaire  $\omega$  de 1 rad/s à 180°C (Figure II.2a). Une déformation critique  $\gamma_c$  de 20 % a été estimée : au-delà de celle-ci, les modules commencent à chuter et ne sont plus indépendants de la déformation. Les mesures rhéologiques qui suivent ont donc été réalisées à 1 % de déformation afin de se placer dans ce domaine de viscoélasticité linéaire. Ce PP est très stable au cours du temps et ne subit pas de dégradation thermique avec une dépolymérisation des chaînes puisqu'on n'observe pas de chute de modules après 1h à 180°C (Figure II.2b).



**Figure II.2.** (a) Balayage en déformation pour  $\omega = 1$  rad/s et  $T = 180^\circ\text{C}$   
 (b) Balayage en temps pour  $\gamma = 1\%$ ,  $\omega = 1$  rad/s et  $T = 180^\circ\text{C}$

Des balayages en fréquences  $\omega$  de 100 rad/s à 0,1 rad/s pour une déformation de 1 % et à différentes températures (180°C, 190°C, 200°C, 210°C, 220°C) ont ensuite été réalisés pour obtenir une superposition temps température avec les équivalences suivantes [Eq II.1, Eq II.2, Eq II.3] :

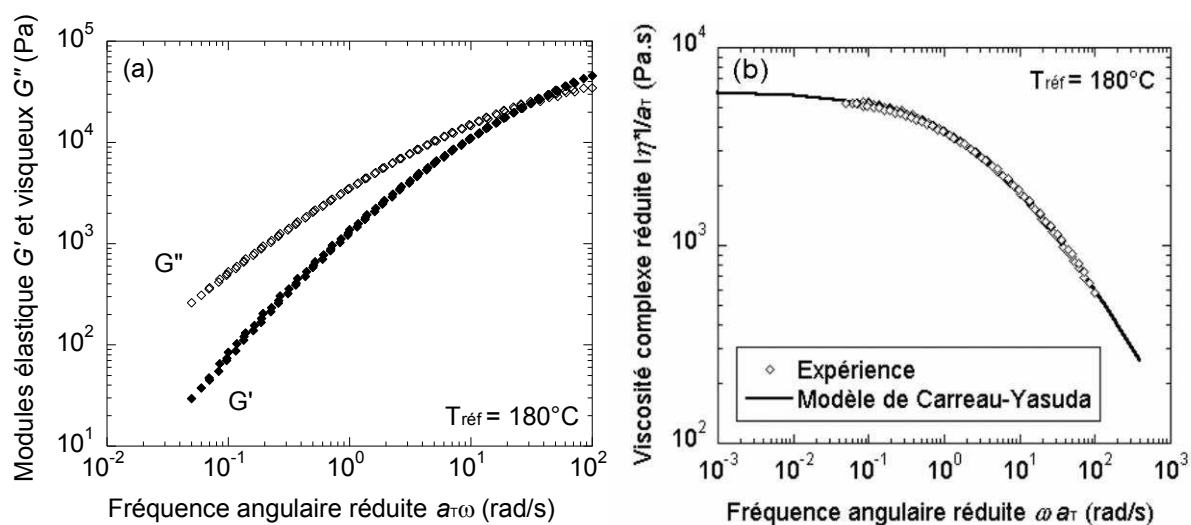
$$G'(\omega, T) = G'(a_T \omega, T_{ref}) \quad [\text{Eq II.1}]$$

$$G''(\omega, T) = G''(a_T \omega, T_{ref}) \quad [\text{Eq II.2}]$$

$$\eta^*(\omega, T) = a_T \eta^*(a_T \omega, T_{ref}) \quad [\text{Eq II.3}]$$

avec  $\omega$  la fréquence angulaire,  $a_T$  le facteur de translation thermique,  $\eta^*$  la viscosité complexe et  $T_{\text{ref}}$  la température de référence égale à 180°C.

Les courbes maîtresses des modules dynamiques  $G'$  et  $G''$  et de la viscosité complexe réduite  $\eta^*/a_T$  pour la température de référence de 180°C sont représentées sur les Figures II.3a et II.3b. Le PP a un comportement visqueux dominant à basses fréquences avec un module visqueux  $G''$  supérieur au module élastique  $G'$  (Figure II.3a). Puis les courbes des modules  $G'$  et  $G''$  se croisent vers une fréquence angulaire de 40 rad/s. Pour les basses fréquences, on retrouve un comportement fluide viscoélastique, type modèle de Maxwell [Ferry (1980)] avec une pente de 1 pour  $G''$ . Par contre, la pente du module élastique  $G'$  vaut 1,4 et non 2 : on se trouve aux alentours d'une fréquence de 0,1 rad/s, ce qui n'est probablement pas la zone terminale de l'écoulement.



**Figure II.3.** (a) Courbes maîtresses des modules dynamiques  $G'$  et  $G''$  du PPH 5060 d'après le principe de superposition temps-température. (b) Courbe maîtresse de la viscosité complexe du PPH 5060 avec l'approximation des données par le modèle de Carreau-Yasuda

La courbe de viscosité complexe (Figure II.3b) est caractéristique d'un comportement rhéofluidifiant avec une diminution de la viscosité lorsque le gradient de vitesse augmente. Elle dénote un comportement newtonien à basse fréquence avec la présence d'un plateau pour lequel la viscosité est constante : la viscosité est alors dite newtonienne  $\eta_0$  ou viscosité à cisaillement nul.

La viscosité complexe  $\eta^*$  du polypropylène peut être approximée par une loi de Carreau-Yasuda [Eq II.4] :

$$|\eta^*(\omega)| = \eta_0 a_T \left[ 1 + (\lambda \omega a_T)^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \quad [\text{Eq II.4}]$$

avec  $\omega$  la fréquence angulaire,  $a_T$  le facteur de translation thermique,  $\lambda$  le temps caractéristique,  $\eta_0$  la viscosité du plateau newtonien,  $a$  le parameter Yasuda et  $m$  l'indice de pseudoplasticité qui décrit la region rhéofluidifiante.

L'indice de pseudoplasticité est déterminé par la pente de la courbe de viscosité à haute fréquence. Les trois autres paramètres ont été calculés avec le Solveur Microsoft® dans Excel afin

d'obtenir la meilleure concordance avec les données expérimentales (Tableau II.2). La Figure II.3b montre que le modèle de Carreau-Yasuda décrit très bien la viscosité du *PPH 5060*.

**Tableau II.2.** Paramètres de la loi de Carreau-Yasuda obtenus pour le polypropylène *PPH 5060* à 180°C

$\eta_0$ (Pa.s)	$\lambda$ (s)	$m$	$a$
6092	0,17	0,28	0,51

Une représentation classique des fonctions viscoélastiques est le diagramme de Cole-Cole qui représente la partie visqueuse de la viscosité  $\eta''$  en fonction de la partie élastique  $\eta'$  (Figure II.4). Il permet aussi de déduire :

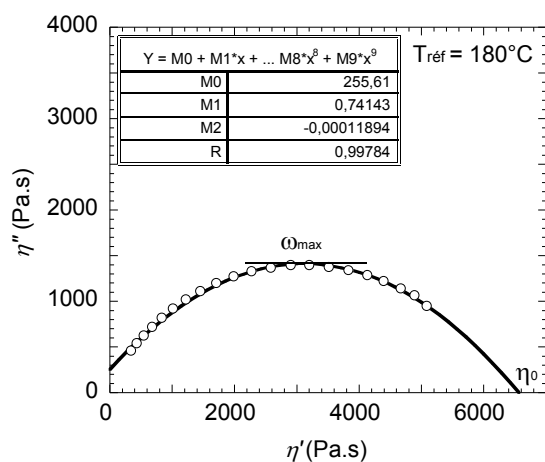
- la viscosité limite  $\eta_0$  à fréquence nulle qui correspond à  $\eta'$  lorsque  $\eta'' = 0$ , Figure II.4
- le temps de relaxation moyen  $\lambda = 1/\omega_{max}$ ,  $\omega_{max}$  étant la fréquence correspondant au sommet de l'arc, Figure II.4

Avec la méthode de Cole-Cole, on obtient  $\eta_0 = 6\,313$  Pa.s et  $\lambda = 0,07$  s. Ces résultats sont relativement proches de ceux obtenus avec le modèle de Carreau-Yasuda.

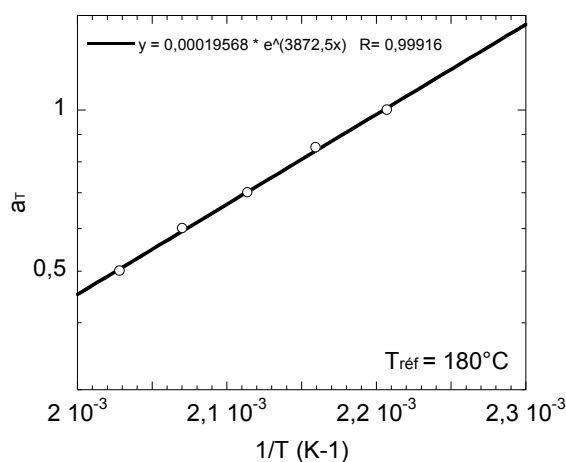
Pour des températures supérieures à  $T_g + 100^\circ\text{C}$ , la dépendance des coefficients de glissement  $a_T$  avec la température peut être décrite par une loi d'Arrhenius [Eq II.5] :

$$a_T = \exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad [\text{Eq II.5}]$$

Dans cette loi,  $R$  représente la constante des gaz parfaits, égale à  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $T_{ref}=180^\circ\text{C}$  et  $E_a$  est l'énergie d'activation, qui est une donnée intrinsèque du matériau. L'énergie d'activation des polymères fondus augmente à la fois avec la rigidité de la chaîne et avec la taille des groupements latéraux [Agassant et al. (1996)]. La Figure II.5 représente  $a_T$  en fonction de  $1/T$ . Grâce à l'équation II.5, l'énergie d'activation peut être estimée à une valeur de 32 kJ/mol.



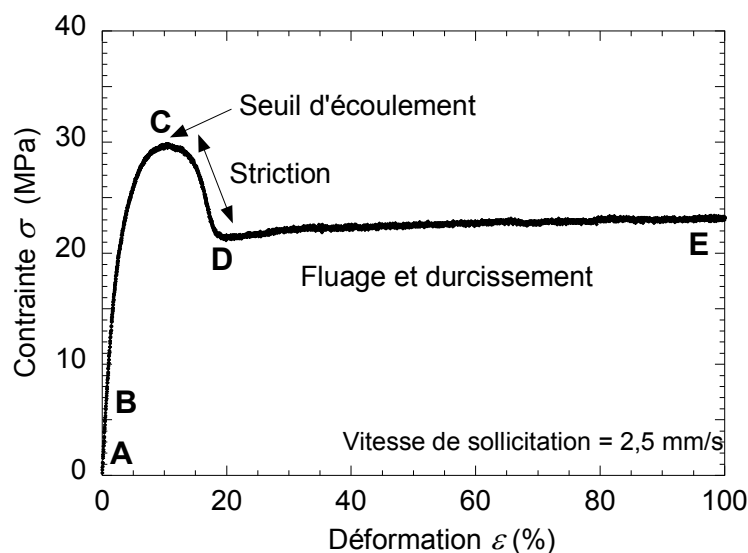
**Figure II.4.** Diagramme de Cole Cole pour déterminer  $\eta_0$  et  $\lambda$



**Figure II.5.** Loi d'Arrhenius pour déterminer l'énergie d'activation  $E$

### ➤ Caractérisation à l'état solide : comportement mécanique en traction uniaxiale

Le comportement mécanique du polypropylène en traction uniaxiale est donné par la Figure II.6. Cette courbe contrainte-déformation est typique de nombreux polymères thermoplastiques et elle est caractéristique des matériaux ductiles avec un seuil d'écoulement.



**Figure II.6.** Comportement mécanique en traction uniaxiale du polypropylène *PPH 5060*  
Courbe contrainte-déformation

Pour une déformation très faible (zone AB), on se trouve dans la zone de déformation élastique et réversible qui reflète la déformation des sphérolites [Duval (2004)]. Le comportement est alors linéaire et permet d'estimer le module de Young  $E$  grâce à la loi de Hooke:  $\sigma = E \cdot \varepsilon$ . Ensuite, la zone BD correspond à la déformation plastique irréversible. Dans cette zone, la contrainte nominale augmente avec la déformation jusqu'à une valeur maximum en C, notée seuil d'écoulement. Puis la contrainte nominale diminue (zone CD) à cause du phénomène de striction (réduction de la section de l'éprouvette due à une concentration des contraintes autour de cette zone). L'éprouvette strictionnée présente un blanchiment au cœur, provoqué par la diffusion de la lumière au sein d'une microfissuration intersphérolitique. Enfin, la striction se propage dans l'éprouvette (fluage et durcissement) et les chaînes de la partie amorphe s'orientent dans la direction de la sollicitation en reliant les lamelles cristallines. Le fibrage du matériau a lieu et la structure sphérolitique est complètement détruite.

Le module d'Young est trouvé égal à  $1,11 \pm 0,14$  GPa, la contrainte au seuil d'écoulement vaut  $29,9 \pm 0,1$  MPa, l'allongement au seuil d'écoulement est autour de 10 %, comme ce qui est indiqué par la fiche constructeur du *PPH 5060*, et l'allongement à la rupture atteint 700 %. On peut aussi noter que la striction se produit systématiquement dans une zone excentrée et non au centre de l'éprouvette.

## I.2 L'agent compatibilisant : le polypropylène greffé anhydride maléique

Le polypropylène est un polymère de faible polarité et hydrophobe : il n'a donc pas d'affinité avec les fibres naturelles qui sont polaires et hydrophiles. Une solution connue dans la littérature consiste à ajouter un agent de couplage, le polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA), qui va agir comme un pont entre la matrice et les fibres par l'établissement de liaisons covalentes à l'interface [Felix et Gatenholm (1991), Bledzki et Gassan (1999)].

Le polypropylène greffé anhydride maléique choisi est produit par la société Arkema et commercialisé sous l'appellation Orevac CA-100 sous forme de granulés. Le Tableau II.3 présente les caractéristiques physiques de cet agent communiquées par le fournisseur.

**Tableau II.3.** Caractéristiques de l'Orevac CA-100 (données fournisseur)

<b>Indice de fluidité (230°C/2,16kg)</b>	150-200 g/10min
<b>Densité</b>	0,909
<b>Température de fusion <math>T_f</math></b>	161°C
<b>Taux de greffage massique en anhydride maléique</b>	1 %

Sa température de fusion est de 161°C et est proche de celle du PP. Il est nettement plus fluide que le PP, ce qui risque d'impacter la viscosité du mélange. Il a été observé que ce PP-g-MA a un comportement stable au cours du temps à 180°C, mais son comportement rhéologique est différent par rapport à un PP classique. La composante visqueuse  $G''$  est supérieure à la composante élastique  $G'$  sur tout l'ensemble du domaine de fréquence (pas de croisement). Sa viscosité, quant à elle, remonte aussi à basses fréquences sans plateau newtonien, et une valeur de 103 Pa.s autour de 0,1 rad/s a été mesurée par Lertwimolnun (2006).

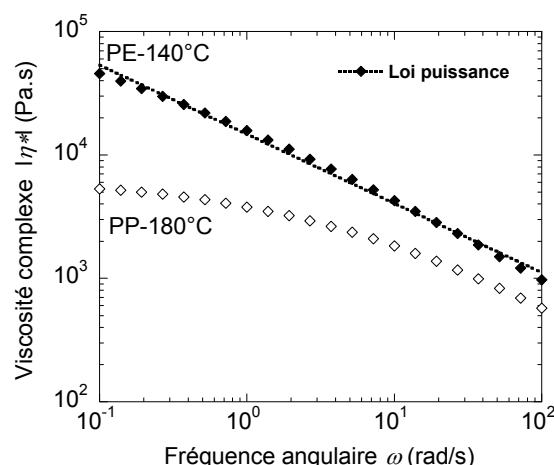
## I.3 Le polyéthylène pour l'étude rhéo-optique

Le polyéthylène basse densité (PE) utilisé pour l'étude rhéo-optique est un grade extrusion (FE8000 de Total Petrochemicals), avec un indice de fluidité de 1,05 g/10 min (190°C, 2.16 kg). Ce grade a été choisi pour sa viscosité importante (Figure II.7) qui va permettre d'atteindre des contraintes plus élevées avec l'outillage de rhéo-optique que le polypropylène utilisé pour réaliser les composites. La viscosité dynamique de ce PE mesurée en fonction de la fréquence est présentée sur la Figure II.7. La viscosité dynamique de ce PE peut être approximée avec une loi puissance [Eq II.8] :

$$\eta = K \dot{\gamma}^{m-1} \quad [\text{Eq II.8}]$$

avec une consistance  $K$  égale à 14730 Pa.s<sup>-0,56</sup> et un indice de pseudo plasticité  $m$  égal à 0,44.

En rhéo-optique, le domaine de cisaillement appliqué lors des expériences est de l'ordre de 1 s<sup>-1</sup> à 200 s<sup>-1</sup>. La loi puissance est alors bien adéquate pour estimer la viscosité.



**Figure II.7.** Viscosité complexe du PP (PPH 5060) et du PE (FE8000) avec l'approximation par une loi puissance pour le PE

#### I.4 Les fibres

Il existe une grande variété de fibres végétales qui diffèrent entre elles par de nombreux paramètres comme la teneur en cellulose (de 40 à 99 %), la longueur (de quelques mm à quelques centaines de mm) ou encore les propriétés mécaniques avec un module d'Young qui peut varier de 5 GPa pour le coton à environ 70 GPa pour les fibres de lin par exemple [Bourmaud et *al.* (2013)]. Par abus de langage, on donne aussi parfois la dénomination de fibres naturelles aux fibres « synthétiques » de cellulose, alors qu'elles nécessitent un procédé industriel pour être produites (procédés Viscose, Lyocell...). Ces fibres dites « man made » en anglais sont des fibres artificielles de cellulose, qui sont produites à partir de la pulpe de bois (feuillus, eucalyptus, bambous..).

Dans ce travail, le choix des fibres a donc été orienté en fonction de ces paramètres (composition, longueur initial, propriétés mécaniques), en insistant sur le fait que les propriétés mécaniques sont importantes à considérer en vue de renforcer le PP. L'idée était aussi de comparer une fibre végétale comme lin à une fibre de cellulose synthétique Tencel®, dont la morphologie et la composition vont être différentes et plus homogènes. Cela laisse supposer des comportements qui vont être également distincts entre ces deux types de fibres pendant la phase de compoundage.

La production mondiale en tonnes par an est aussi intéressante à considérer afin de développer des matériaux avec des fibres disponibles. Des fibres de longueurs différentes ont été choisies : l'objectif est de comprendre si la longueur initiale a une influence sur la longueur finale des fibres et si l'on peut arriver à disperser des fibres longues. Actuellement, conserver une longueur importante de la fibre après compoundage dans les thermoplastiques renforcés par des fibres courtes constitue un véritable défi. Le choix s'est porté sur 2 types de fibres cellulosiques :

Des fibres issues du procédé Lyocell, de type Tencel®, ont été choisies car elles sont très homogènes et elles sont pures en cellulose. Les fibres Tencel® ont été fournies par Lenzing, une société autrichienne. Comme expliqué dans le chapitre I, ces fibres sont préparées par un procédé de filage au mouillé, à partir de pâtes de bois dissoutes dans un solvant organique recyclable, la N-méthylmorpholine-N-oxide. Il s'agit d'un procédé plus écologique que le procédé traditionnel de la viscose, qui génère une pollution soufrée.

Des fibres de lin ont également été sélectionnées car elles sont produites localement en France (15 % de la production mondiale) et elles sont très disponibles (500 000 tonnes en 2009 selon « the Food and Agriculture Organization »). De plus, elles sont réputées pour avoir de très bonnes propriétés mécaniques.

Des fibres de lin ont été fournies par Dehondt sous la forme de deux grades (des fibres courtes Lintex 10 mm et des mèches de Nattex). Les fibres issues de ces deux grades sont de la même variété Drakkar, récoltées en 2010. Les fibres Lintex ont subi un rouissage au sol pendant 28 jours et ont ensuite été teillées. La filasse de lin obtenue a ensuite été coupée à 10 mm par un procédé propre à Dehondt. Les mèches de Nattex, quant à elles, sont également des fibres rouies et teillées, mais elles ont en plus été peignées. Cette transformation des fibres en roving (ou mèches) était nécessaire à cette étude afin d'obtenir des longueurs initiales homogènes et petites. En effet à l'heure actuelle, la filasse de lin n'est pas disponible industriellement à des longueurs précises et inférieures à 3 mm. Les rovings de Nattex ont été découpés à une longueur de 0,5 mm par la société Apply Carbon et ont servi à l'étude sur l'extrusion.

Les fibres de lin de 2 mm et de 0,5 mm utilisées pour l'étude au mélangeur interne proviennent en revanche d'un lot de fibres qui est différent de celui de chez Dehondt. Ces fibres sont d'origine normande, mais la variété, l'année de récolte et la durée de rouissage n'ont pas pu être tracés. De même que pour les fibres de 0,5 mm de chez Dehondt utilisées pour l'extrusion, elles ont aussi été découpées de façon très homogène (2 mm et 0,5 mm) à partir de bobines de roving de lin.

Des fibres de verre de type E et fournies par Arkema ont également été utilisées comme référence, afin de pouvoir comparer leurs performances à celles des fibres naturelles. A l'heure actuelle, les fibres de verre représentent 95 % du marché mondial des fibres de renfort avec une production annuelle de 65 millions de tonnes [Berthereau et Dallies (2008)].

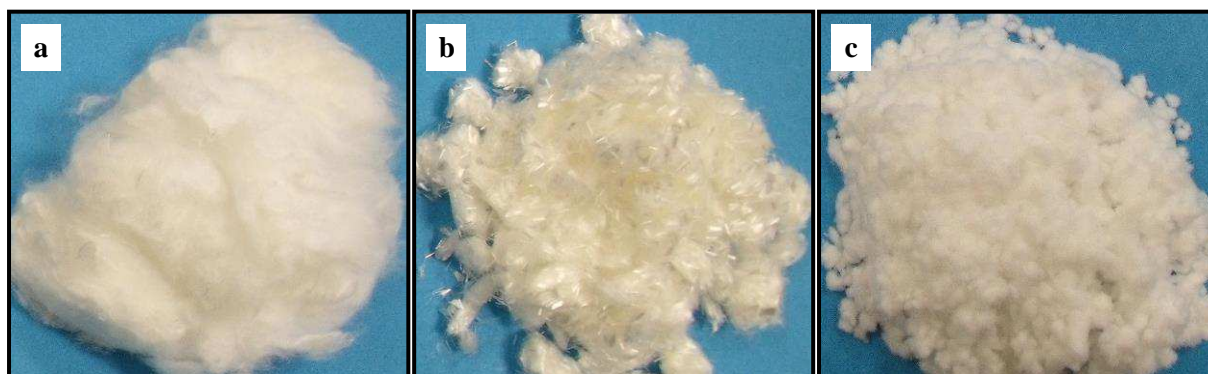
Dans les prochaines parties, les caractéristiques morphologiques et les distributions de tailles des fibres vont être présentées, ainsi que leur composition détaillée. Puis leurs propriétés hydrophiles et mécaniques seront discutées.

#### ***1.4.1 Caractéristiques des fibres Tencel®***

##### **➤ Aspect visuel, morphologie et distribution de taille**

Des fibres initiales de différentes tailles (8 – 6 – 2 – 0,4 mm), mais avec un diamètre similaire autour de 10 µm, ont été utilisées lors de cette étude. Les fibres les plus courtes dites FCP (fibrous cellulose powder) ont été broyées à partir des fibres les plus longues de 8 mm. Les fibres FCP 0,4 mm se présentent comme de la poudre fibreuse blanche (Figure II.8c), alors que les fibres 8 mm ont la forme de coton aggloméré (Figure II.8a). Ces fibres ont un titrage de 1,3 dtx (0,13 g/1000 m). Les fibres 2 mm et 6 mm, quant à elles (issues d'un procédé commun), ont un titrage de 1,7 dtx, et elles sont plus tenaces. Elles ont un aspect cotonneux, paraissent plus rigides et sont brillantes (Figure II.8b). En effet, elles contiennent du dioxyde de titane qui augmente la brillance.



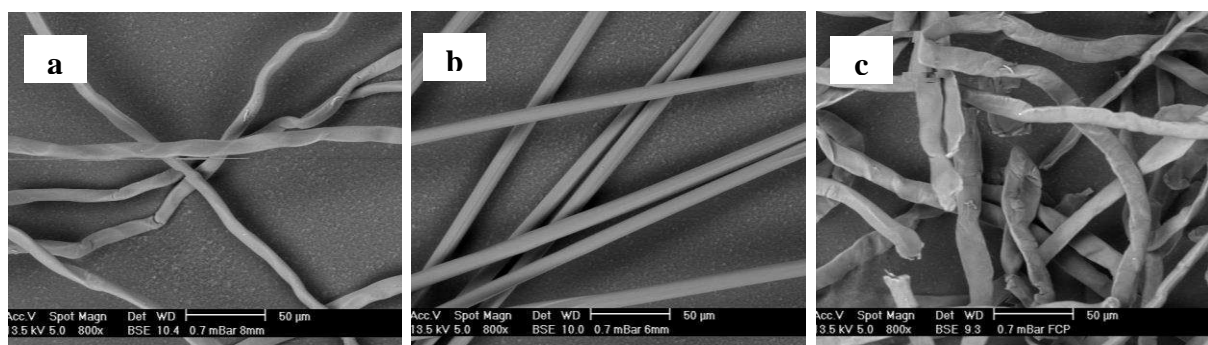


**Figure II. 8.** Fibres Tencel<sup>®</sup> se présentant sous différentes formes

(a) Fibres 8 mm, (b) Fibres 6 mm (les fibres 2 mm ont le même aspect), (c) Fibres FCP 0,4 mm

Vu que les fibres FCP sont obtenues par broyage, leur distribution de taille est plus large que pour les autres fibres et leurs longueurs s'échelonnent de 100  $\mu\text{m}$  à 1,5 mm, pour une longueur moyenne de 0,4 mm. Les autres fibres (8-6-2 mm) sont obtenues avec un appareil de découpe et leur longueur a une déviation standard de l'ordre de 5 % (données fournisseur).

Les photos de microscopie électronique à balayage (MEB) de la Figure II.9 dévoilent que les fibres de 8 mm (Figure II.9a) et de 0.4 mm (Figure II.9c) sont plus plates que les fibres 2 et 6 mm (Figure II.9b) qui sont droites et très homogènes, avec une forme cylindrique.



**Figure II.9.** Fibres Tencel<sup>®</sup> observées au MEB

(a) Fibres 8 mm (b) Fibres 6 mm (les fibres 2 mm ont le même aspect) (c) Fibres 0,4 mm

Le choix de ces différentes fibres Tencel<sup>®</sup> nous donne donc un panel intéressant à étudier, avec des formes différentes et des rapports de forme variés, allant de 40 à 800 tels que communiqués par le fournisseur (Tableau II.4).

**Tableau II. 4.** Dimensions initiales des fibres Tencel<sup>®</sup> 8 mm, 6 mm, 2 mm et 0,4 mm

Fibres Tencel <sup>®</sup>	8 mm	6 mm	2 mm	0,4 mm
<b><math>L_n</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	8000	6000	2000	400
<b><math>D</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	10	11	11	10
<b><math>L_n/D</math></b>	800	545	182	40

### ➤ Composition

Vu que ces fibres sont formées par la coagulation de la cellulose à partir d'une solution, elles sont pures en cellulose. Par contre, elles peuvent contenir des traces de produits à la surface, ce qui pourrait gêner un éventuel greffage de compatibilisant. En effet, ces fibres ont subi une opération d'ensimage pendant leur fabrication, c'est-à-dire un traitement de surface pour faciliter les opérations ultérieures de mise en œuvre. Généralement, ce traitement au cours duquel une opération de lubrification en sortie de filière est réalisée, réduit l'électricité statique et les phénomènes de friction pendant le filage des fibres. Il peut aussi améliorer certaines propriétés physiques de la fibre. Des analyses ont montré que les fibres 8 mm avaient des traces de silicone à la surface, alors que la surface des fibres 2 et 6 mm comportait des esters gras de type chaîne grasse oxyéthylénée, motif oxyde éthylène et des acides gras libres, substances sûrement déposées après l'opération d'ensimage.

## *I.4.2 Caractéristiques des fibres de lin*

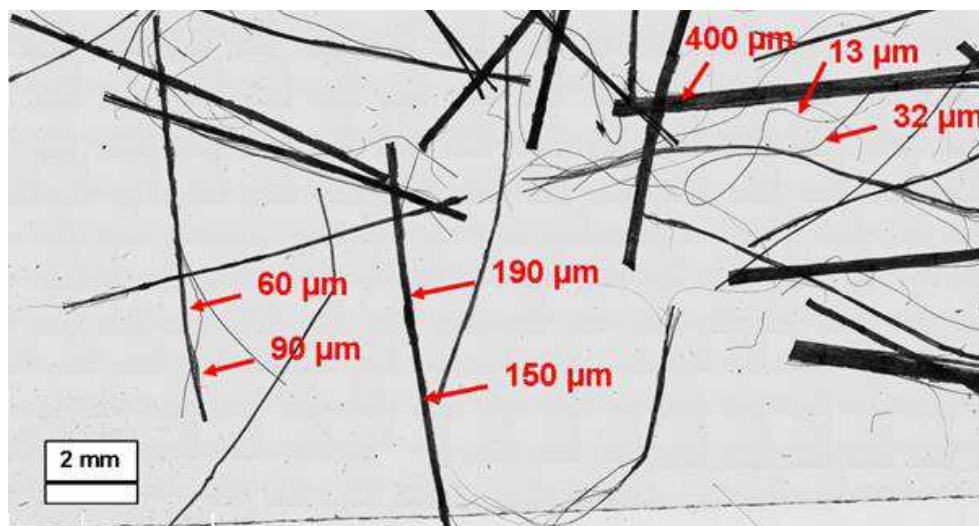
### ➤ Aspect visuel, morphologie et distribution de taille

On a travaillé avec des fibres de lin de trois longueurs différentes (10-2-0,5 mm). Les fibres de Lintex 10 mm ont l'aspect de paille fine (Figure II.10a). Les fibres 2 mm sont montrées sur la Figure II.10b, et les fibres 0,5 mm sous forme de poudre sont en photo sur la Figure II.10c. Ces fibres de 2 mm et 0,5 mm sont issues de mèches qui avaient un titrage à l'origine de 35 g/m.



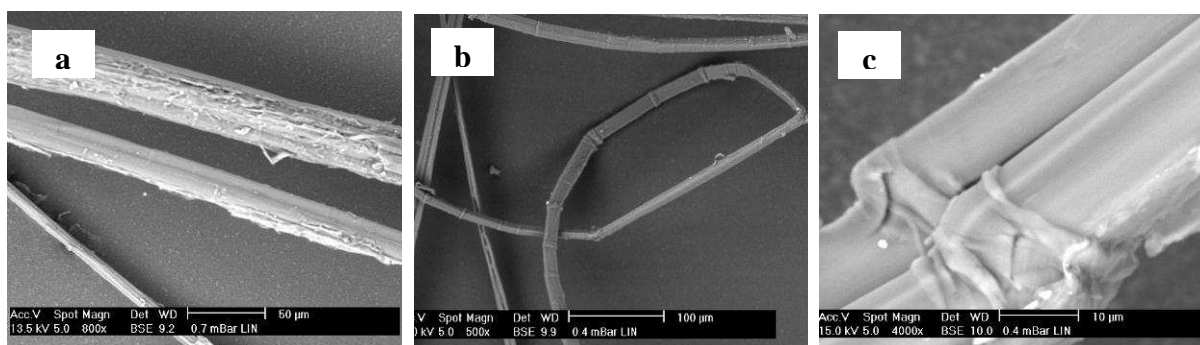
**Figure II.10.** Fibres de lin de différentes tailles (a) Fibres Lintex 10 mm, (b) Fibres Nattex coupées à 2 mm, (c) Fibres Nattex coupées à 0,5 mm (la photographie a ici modifié la couleur des fibres de lin qui ont en réalité une couleur typique de la filasse rouie)

Un exemple de cartographie réalisée à l'aide du logiciel Cartograph est montré Figure II.11 avec les fibres 10 mm. Des faisceaux vus au MEB sont montrés sur la Figure II.12a et un grossissement au MEB de fibres élémentaires avec leurs défauts transversaux, est présenté sur les Figures II.12b et II.12c.



**Figure II.11.** Cartographie des fibres de lin Lintex 10 mm, constituée d'une centaine de photos de microscopie optique (logiciel Cartograph<sup>TM</sup>, Microvision Instruments).

Les diamètres des fibres de lin sont mesurés avec le logiciel Archimed<sup>®</sup>



**Figure II.12.** Fibres de lin Lintex 10 mm observées au MEB.

- (a) Faisceaux de fibres, (b) Fibres unitaires avec des défauts transversaux (genoux) non uniformément répartis, (c) Grossissement sur les genoux de deux fibres encore associées

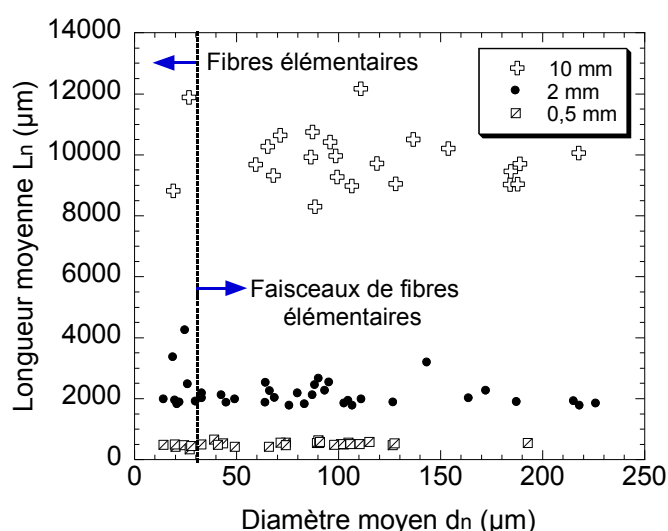
Comme on le voit sur la Figure II.11, ces faisceaux ne sont pas tous compacts et certains commencent déjà à se dissocier en fibres élémentaires, probablement sous l'effet de contraintes mécaniques lorsqu'on les manipule. La Figure II.11 montre que les diamètres des fibres initiales sont très dispersés. Le diamètre varie le long d'une fibre élémentaire et l'écart-type peut même atteindre 20 %. Généralement, le diamètre d'une fibre unitaire fluctue entre 10 et 30  $\mu\text{m}$ . Cette dispersion dite « dispersion inter-fibre » a été trouvée suffisante pour expliquer la dispersion le long des faisceaux de fibres, qui est appelée cette fois « dispersion intra-fibre » [Charlet et *al.* (2010)]. Vu que les faisceaux ne contiennent pas tous le même nombre de fibres élémentaires, les diamètres diffèrent énormément entre les faisceaux, puisqu'ils varient de 60 à 927  $\mu\text{m}$  pour les fibres de longueur initiale 10 mm.

Les distributions de taille des fibres initiales ont été établies à l'aide du logiciel Archimed<sup>®</sup>, avec l'analyse de cartographies constituées de plusieurs images de microscopie optique. Les fibres 10, 2 et 0,5 mm (utilisées pour l'étude en mélangeur interne) ont toute une distribution monodisperse, avec un indice de polydispersité compris entre 1 et 1,1. Leurs dimensions initiales, déterminées sur une trentaine de fibres, sont répertoriées dans le Tableau II.5.

**Tableau II.5.** Dimensions initiales des fibres de lin 10 mm (Lintex),  
et des fibres 2 mm et 0,5 mm (roving coupé)

Fibres de lin		Moyenne	Ecart type	Minimum	Maximum
10 mm	$L_n$ ( $\mu\text{m}$ )	9959	974	8304	12160
	$D$ ( $\mu\text{m}$ )	167	179	19	927
	$L_n/D$	113	106	10	464
2 mm	$L_n$ ( $\mu\text{m}$ )	2170	499	1761	4235
	$D$ ( $\mu\text{m}$ )	87	59	14	226
	$L_n/D$	25	42	8	177
0,5 mm	$L_n$ ( $\mu\text{m}$ )	508	64	337	650
	$D$ ( $\mu\text{m}$ )	75	41	14	193
	$L_n/D$	10	7	3	34

Le choix de ces fibres de lin permet de travailler avec une large gamme de rapport de forme initial. On peut noter que les fibres 0,5 mm et 2 mm ont pratiquement le même diamètre, autour de 80  $\mu\text{m}$  : elles sont en effet issues de la même mèche de fibres de lin. Les fibres Lintex 10 mm ont par contre un diamètre moyen plus important, autour de 167  $\mu\text{m}$  ce qui est logique vu qu'elles n'ont pas été affinées par l'opération de peignage. Si l'on écarte les trois faisceaux de fibres ayant un diamètre supérieur à 250  $\mu\text{m}$ , on retrouve un diamètre moyen plus faible, autour de 112  $\mu\text{m}$ , avec un écart type de 53. Comme cela a été discuté dans le paragraphe précédent, il existe une grande dispersion dans les diamètres avec des écarts-types importants (Figure II.13).



**Figure II.13.** Distribution initiale des fibres de lin. Relation entre les longueurs des fibres et leurs diamètres.  
Le trait pointillé vertical indique la séparation entre les fibres élémentaires et les faisceaux (trois faisceaux issus des fibres 10 mm, ayant des diamètres supérieurs à 250  $\mu\text{m}$ , ne sont pas représentés sur cette figure)



La Figure II.13 représente les longueurs des fibres en fonction de leur diamètre. A l'état initial, les fibres 0,5 et 2 mm comprennent très peu de fibres élémentaires (diamètre inférieur à 30  $\mu\text{m}$ ). Pour la suite, vu la grande déviation entre les diamètres, on considérera plutôt les valeurs minimales et maximales des diamètres des faisceaux et l'on négligera les rares fibres élémentaires présentes.

#### ➤ **Composition**

La fiche de données et de sécurité des fibres Lintex 10 mm indique que cette variété de lin se compose de 65 % de cellulose, 16 % d'hémicellulose, 2 % de pectine, 2 % de lignine et 1,5 % de cires (polysaccharides comme le galactose). Le reste de la fibre est composé d'eau. Les fibres 0,5 mm utilisées pour l'étude par extrusion sont de la même variété Drakkar 2010 que les fibres Lintex 10 mm, et ont la même composition. Ces fibres ont une teneur en cellulose assez faible, ce qui ne va pas leur conférer des propriétés mécaniques optimales [Mukherjee et Satyanarayana (1986)]. En revanche, la composition chimique des fibres de lin de 2 et 0,5 mm utilisées pour l'étude en mélangeur interne n'est pas connue.

### ***I.4.3 Caractéristiques des fibres de verre***

Les fibres de verre ont une longueur moyenne  $L_n$  de 3380  $\mu\text{m}$  pour un diamètre moyen de 10  $\mu\text{m}$ . Leur distribution est monodisperse, avec un indice de polydispersité autour de 1, une taille minimum autour de 1350  $\mu\text{m}$  et une taille maximum autour de 5810  $\mu\text{m}$  (dimensions déterminées dans l'étude de Inceoglu et *al.* (2011)).

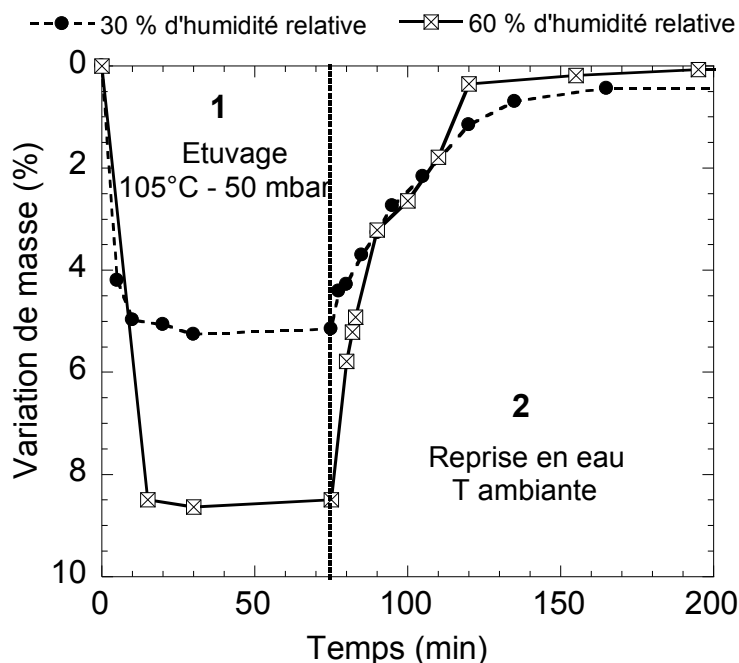
Les fibres de verre de type E sont des verres alumino-borosilicatés à faible teneur en oxyde de métaux alcalins. Elles se composent majoritairement d'environ 55 % de silice ( $\text{SiO}_2$ ), 15 % d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 20 % d'oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ) et 5 % d'oxyde de bore ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Développées initialement pour leurs propriétés d'isolation électrique, elles ont été employées ensuite pour un usage plus général en raison de leur coût modéré, de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur facilité à être filées. A l'heure actuelle, ces fibres E constituent le renfort par excellence des matériaux composites à matrice organique.

### ***I.4.4 Propriétés hydrophiles des fibres cellulosiques de l'étude***

Les fibres naturelles sont constituées majoritairement de cellulose, un composé très polaire et hydrophile. Les fibres contiennent donc naturellement de l'eau et il est nécessaire de les sécher avant de les mélanger avec la matrice PP. En effet, la présence d'eau pourrait gêner la mise en forme et détériorer les propriétés finales des composites.

Le taux d'humidité contenu dans les fibres et la reprise en eau des fibres après étuvage ont été étudiés. Les fibres Tencel® sont placées dans une étuve à une température de 105°C, sous un vide de 50 mbar pendant 75 minutes et le poids de fibres est mesuré à intervalle régulier. Au bout de 10 minutes, la totalité de l'eau comprise dans les fibres s'est évaporée (Figure II.14) et la masse des fibres devient stationnaire. Une des conclusions est que le pourcentage d'eau évaporé n'est pas le même suivant le taux d'humidité de l'air auquel étaient conservées les fibres. Les fibres Tencel® comprennent environ 8,5 % d'eau lorsque l'humidité ambiante vaut 60 % et elles contiennent 5,3 %

d'eau pour un taux d'humidité de 30 %. Le taux d'humidité dans les fibres dépend donc beaucoup des conditions de stockage des fibres (humidité de l'air et température). Les fibres contiennent également moins d'eau lorsqu'elles sont stockées dans des sachets hermétiques en plastique plutôt que lorsqu'elles sont conservées à l'air ambiant.



**Figure II.14.** Variation de la masse des fibres Tencel® après étuvage (105°C, 50 mbar) et stockage à température ambiante (pour 2 échantillons de fibres, stockés dans des conditions d'humidité différentes)

A gauche du trait pointillé vertical : (1) Séchage des fibres

A droite du trait pointillé vertical : (2) Reprise en eau des fibres à température ambiante

Au bout de 75 minutes, les fibres sont laissées à l'air libre et elles se rechargent en eau. Sur la Figure II.14, on voit que les fibres qui contiennent davantage d'eau réabsorbent l'eau plus rapidement puisqu'elles reprennent plus de 2 % d'humidité en moins de 5 minutes. L'humidité ambiante ce jour là était aussi plus élevée. En 30 minutes, elles ont repris 6 % et, au bout de 40 minutes, elles ont repris quasiment la totalité de leur taux d'humidité initial. Pour l'expérience réalisée le jour où il y avait 30 % d'humidité, la reprise en eau des fibres est plus lente. Il faut 15 minutes pour qu'elles reprennent 2 % d'eau et elles se rechargent complètement après 45 minutes.

Il est trouvé exactement le même comportement pour les fibres de lin. Ces observations montrent que les processus de séchage et de reprise en eau sont complètement réversibles. Suite à ces observations, il a été décidé de sécher systématiquement les fibres pendant 30 minutes à l'étuve à 105°C sous 50 mbar, pour évaporer la totalité de l'eau. Ensuite, les fibres sont stockées au dessiccateur et manipulées rapidement en moins de 5 minutes pour éviter une réabsorption en eau supérieure à 2 %. Il est également fait attention à ne pas laisser les fibres plus de 30 minutes à l'étuve pour éviter tout phénomène de perte irréversible des propriétés des fibres, comme observé lors d'études présentées dans la synthèse bibliographique du chapitre I.

### I.4.5 Propriétés mécaniques des fibres de l'étude

Les propriétés mécaniques des fibres utilisées (données par les fournisseurs) sont répertoriées dans le Tableau II.6. Les propriétés des fibres de verre sont les meilleures, mais si on les ramène à des propriétés spécifiques (c'est-à-dire rapportées à la densité), l'écart avec les fibres naturelles moins denses diminue.

**Tableau II.6.** Propriétés mécaniques des fibres utilisées (données fournisseurs)

<b>Fibre</b>	<b>Verre (E)</b>	<b>Lin</b>	<b>Tencel®</b>
<b>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,5	1,5	1,5
<b>Module de Young (GPa)</b>	72 à 74	30	10 à 15
<b>Contrainte maximale (MPa)</b>	2300 à 2500	500	570
<b>Elongation à la rupture (%)</b>	3,5	2	11
<b>Module de Young spécifique (GPa/g)</b>	28,8 à 29,6	20	7 à 10
<b>Contrainte maximale spécifique (MPa/g)</b>	920 à 1000	330	380

Les fibres Tencel® ont une meilleure élongation à la rupture que les autres fibres. Les fibres de lin font partie des fibres naturelles qui ont les meilleures propriétés mécaniques, mais celles-ci peuvent être très dispersées, même au sein du même lot de fibre (espèce, année de récolte, extraction commune). Nous disposons ici de fibres de lin avec des propriétés mécaniques qui sont dans la limite inférieure de ce qu'exhibent généralement ces fibres, mais nous ne savons pas comment ont été effectués les essais et s'ils concernent des fibres unitaires ou des faisceaux de fibres. Les fibres élémentaires de lin peuvent avoir un module qui va jusqu'à 110 GPa et une contrainte à la rupture de 2000 MPa [Charlet et *al.* (2010)] (cf Chapitre I). On peut aussi souligner qu'il s'agit des propriétés mécaniques des fibres de lin de 0,5 mm utilisées pour l'étude par extrusion baxis. Les propriétés mécaniques des fibres de lin de 2 et 0,5 mm qui ont servi pour l'étude en mélangeur interne proviennent d'un autre lot et n'ont pas été déterminées.

## II – Techniques expérimentales

### II.1 Mise en oeuvre des composites fibres courtes à l'état fondu

#### II.1.1 Mélangeur interne

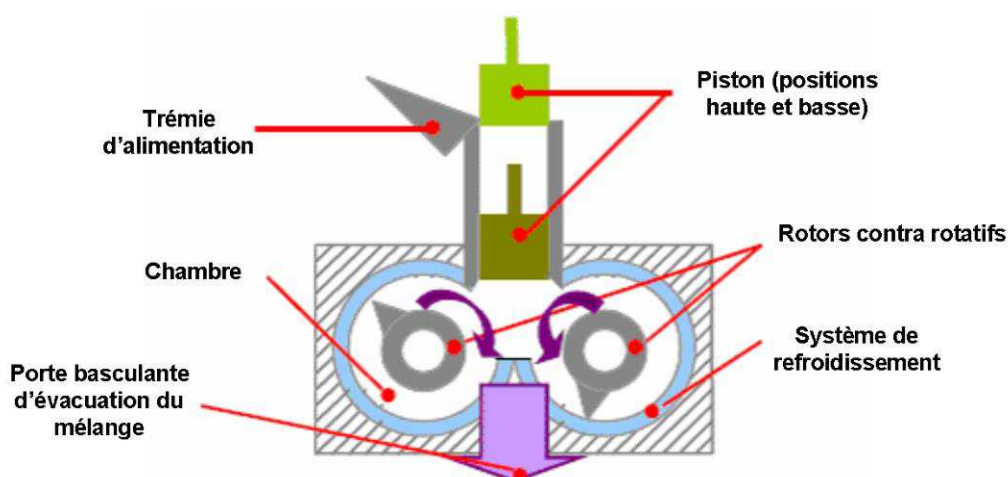
Les composites ont été réalisés à l'aide d'un mélangeur interne Haake Rheomix 600 (Figure II.15a), couplé à un système d'acquisition de données, Polylab Rhéocord 300p. Cet appareil permet le mélange de matières par un traitement thermomécanique sur de petits volumes ( $69 \text{ cm}^3$ ) qu'en extrusion, mais il s'agit d'un procédé discontinu : la matière reste à l'intérieur de la chambre et n'est pas convoyée vers une filière.



**Figure II.15.** Mélangeur interne Haake Rheomix 600

(a) Vue d'ensemble, (b) Chambre du mélange, (c) Rotors Rollers contra-rotatifs

La représentation schématique de cet appareil est donnée Figure II.16. Il se compose d'une chambre fermée (Figure II.15b), régulée en température par un système de chauffage et par un système de refroidissement par circulation d'air. Un piston vient fermer la chambre pour tasser le mélange, chasser l'air et maintenir le mélange dans le champ des rotors. Les deux rotors qui créent le cisaillement sont non interpénétrés et tournent en sens opposés, avec un rapport de vitesse 3/2. Les rotors choisis afin de bien disperser les fibres dans la matrice sont de type « roller rotor » (Figure II.15c) et ont été conçus à l'origine pour le mélange des thermoplastiques.



**Figure II.16.** Schéma de principe d'un mélangeur interne (extrait de [Collin (2004)])



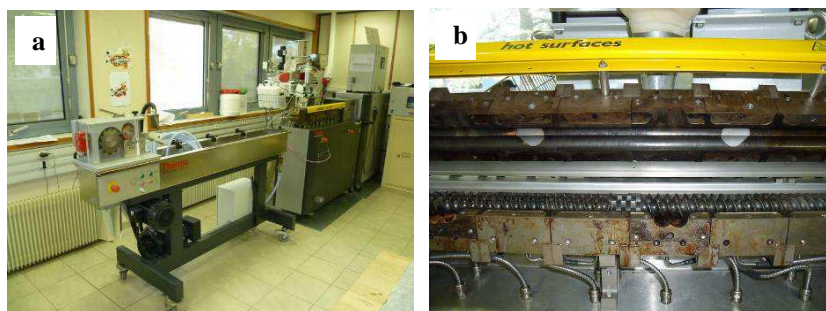
La température à l'intérieur de la chambre, le couple et l'énergie spécifique sont mesurés lors de l'expérience. Afin d'optimiser les mélanges, plusieurs paramètres peuvent être ajustés comme la température de consigne, la vitesse de rotation des rotors, le temps de mélange ou encore le taux de remplissage de la chambre. Les caractéristiques techniques du Haake Rheomix 600 sont données au Tableau II.7. Les différents protocoles et la méthodologie mise en place seront détaillés dans le chapitre IV.

**Tableau II. 7.** Caractéristiques techniques du mélangeur interne

<b>Température maximale</b>	450°C
<b>Couple maximum</b>	160 N.m
<b>Volume effectif de mélange</b>	69 cm <sup>3</sup>
<b>Vitesse de rotation</b>	0 – 200 tr/min
<b>Vitesse effective des rotors</b>	3/2 (gauche/droite)

### *II.1.2 Extrusion bavis*

Le compoundage des composites a aussi été réalisé dans une extrudeuse bi-vis de laboratoire ThermoFisher Rheomex PTW24 (Figure II.17). L'extrusion bi-vis est l'un des procédés les plus utilisés pour la préparation des composites thermoplastiques. Il s'agit d'un procédé continu qui permet de fondre la matière et de transformer les matériaux grâce à deux vis parallèles tournant dans un fourreau. Ce procédé, qui permet de bien malaxer la matière après la fusion, combine les principes du mélangeur interne et de l'extrusion classique. Par rapport à l'extrusion monovis, l'extrusion bi-vis permet de couvrir une plage d'applications beaucoup plus large. Une des particularités de l'extrudeuse bi-vis est son profil de vis qui est constitué d'éléments modulables, principalement des éléments de vis et des éléments malaxeurs. Chaque élément de vis se caractérise par sa géométrie (longueur, pas..), par son nombre de filets et par son sens d'hélicité (pas direct ou pas inverse). Plusieurs configurations de vis peuvent ainsi exister et sont adaptées en fonction du type de mélange à réaliser et de l'application désirée. Les éléments de vis peuvent comporter un ou plusieurs filets et les vis sont dites interpénétrées lorsque le filet de l'une pénètre plus ou moins dans le chenal de l'autre. Si, en outre, une des vis épouse parfaitement la surface de l'autre, on parle de système conjugué ou autonettoyant. Dans ce cas, la matière passe très facilement d'une vis à l'autre suivant une trajectoire en forme de huit et cet écoulement est dit de type « chenal continu ».



**Figure II.17.** Extrudeuse bi-vis de laboratoire ThermoFisher Rheomex PTW24

(a) Vue d'ensemble, (b) Vue de l'intérieur de l'extrudeuse avec les vis

Les principales caractéristiques de la ThermoFisher Rheomex PTW24 sont données dans le Tableau II.8 et le profil de vis mis en place sera expliqué dans le chapitre V. Il s'agit d'un système à profil conjugué constitué de vis co-rotatives interpénétrées. Ce type de système est souvent recherché pour des applications de compoundage, de dispersion de charges ou de modifications chimiques, et ces trois aspects concernent notre étude avec la dispersion des fibres dans la matrice PP et la réaction chimique avec l'agent compatibilisant.

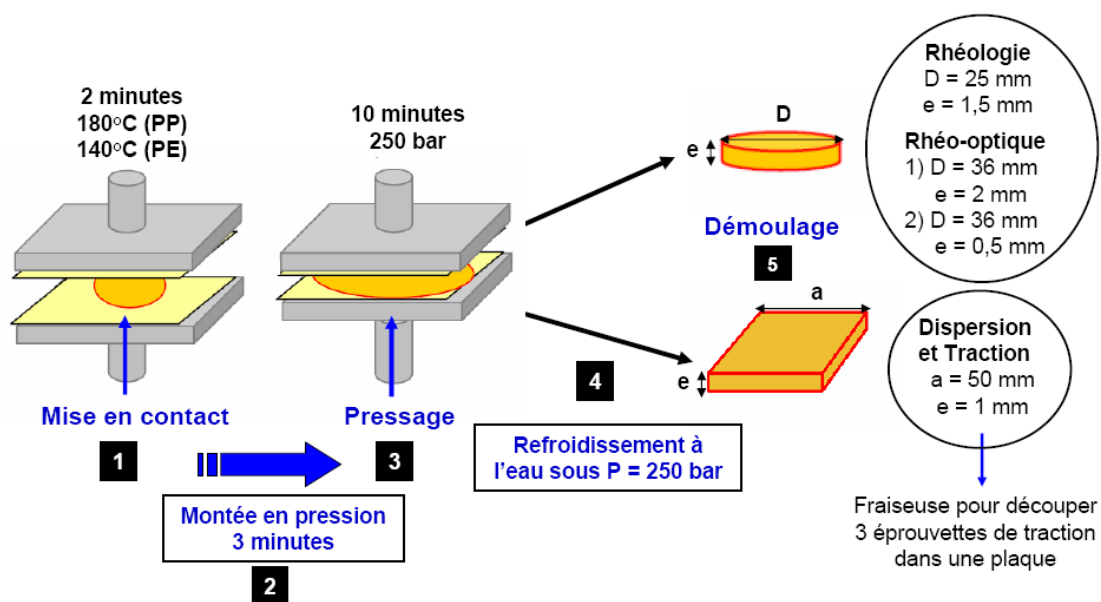
**Tableau II.8.** Caractéristiques techniques de l'extrudeuse bi-vis

<b>Diamètre interne du fourreau</b>	24 mm
<b>Longueur totale</b>	960 mm
<b>Rapport L/D</b>	40
<b>Nombres de zones de régulation</b>	10
<b>Vitesse de rotation des vis</b>	2 à 1000 tr/min
<b>Couple maximum</b>	180 N.m
<b>Puissance moteur</b>	11 kW
<b>Forme de la filière</b>	circulaire

### ***II.1.3 Moulage par compression***

Après le compoundage à l'état fondu, les composites sont refroidis, puis mis en forme par compression à chaud à 180°C avec une presse thermorégulée Carver M 3853-0. Les échantillons issus du mélangeur interne ou de l'extrusion sont dans un premier temps découpés en fragments supérieurs à 500 µm de côté, étuvés 30 minutes à 105°C sous un vide de 50 mbar, et conservés au dessiccateur. Au début, les composites n'étaient pas étuvés et de nombreuses bulles d'air susceptibles de perturber l'écoulement et d'occasionner la rupture en traction pouvaient s'observer dans les pastilles et plaques compressées. Les fragments sont ensuite placés dans un moule de préforme en aluminium (disques ou plaques carrées), qui est positionné entre deux feuilles de téflon et deux plaques d'acier. Le tout est compressé avec le protocole décrit à la Figure II.18. Ce protocole a été optimisé afin d'obtenir des échantillons lisses, homogènes et sans fissures, ce qui pourrait avoir une incidence sur les tests mécaniques. Après une mise en contact de quelques minutes nécessaire pour bien fondre l'échantillon (étape 1 sur la Figure II.18), on augmente la pression progressivement de 50 bar toutes les 30 secondes jusqu'à 250 bar (étape 2) et on laisse le tout sous pression pendant 10 minutes (étape 3). La température s'élève jusqu'à 200°C dans le cas des composites compressés. Ensuite, l'ensemble est refroidi sous pression par circulation d'eau jusqu'à température ambiante (étape 4).

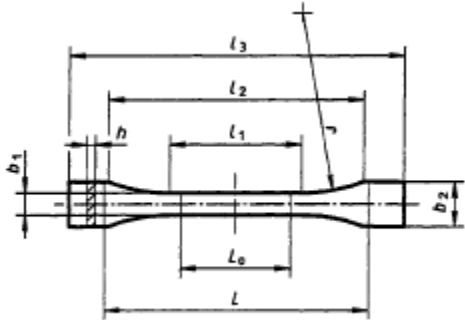
En suivant le protocole, des pastilles pour la rhéologie sont réalisées avec ce protocole, ainsi que des plaques carrées très fines de 1 mm d'épaisseur (étape 5). Cette finesse permet d'observer les fibres par transparence et d'avoir une idée de leur dispersion dans la matrice PP. Ces plaques ont aussi servi de base pour découper des éprouvettes de traction avec une fraiseuse. La même géométrie que les éprouvettes réalisées par injection (paragraphe suivant) a été choisie afin de pouvoir comparer les procédés de compression et d'injection. Pour les observations de rhéo-optique, des disques de PP et de PE ont été pressés respectivement à 180 et 140°C.



**Figure II.18.** Résumé des différentes étapes de préparation des disques et des plaques obtenus par compression. Echantillons destinés aux essais rhéologiques, mécaniques et aux observations de rhéo-optique et de dispersion.

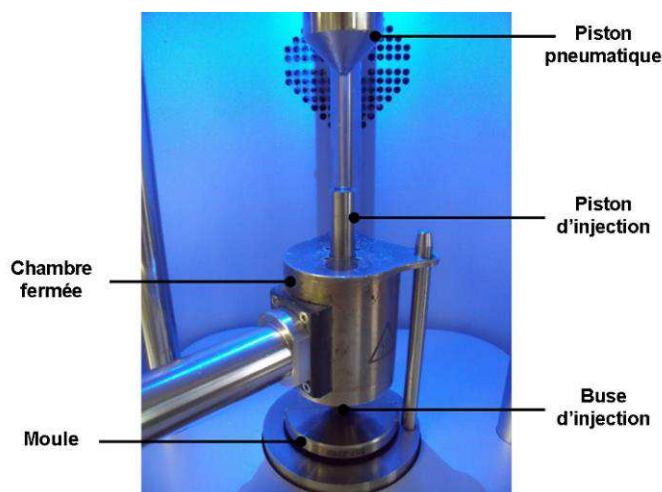
### II.1.4 Moulage par injection

Une autre façon de mettre en forme les composites en vue de réaliser des tests de traction et des analyses rhéologiques consiste à injecter des éprouvettes de traction (selon la norme ISO 527-2 1BA, Figure II.19) et des disques de 1,5 mm d'épaisseur et de 25 mm de diamètre pour la rhéologie (comme pour la compression).

	Données en mm	
	$l_3$ : Longueur totale	75
	$l_1$ : Longueur de la partie étroite parallèle	$30 \pm 0,5$
	$r$ : Rayon	30
	$l_2$ : Distance entre les parties larges à face parallèles	$58 \pm 2$
	$b_2$ : Largeur aux extrémités	$10 \pm 0,5$
	$b_1$ : Largeur de la partie étroite	$5 \pm 0,5$
	$h$ : Epaisseur	2
	$L$ : Distance initiale entre les mâchoires	-

**Figure II.19.** Dimensions et forme des éprouvettes de traction en accord avec la norme ISO 527-2 1BA

Ces géométries sont injectées avec la presse Thermo Scientific Haake Minijet II (Figure II.20), qui permet d'injecter de petites quantités (5 g) et présente une facilité de mise en marche et une rapidité d'interchangeabilité des moules. Cependant, cette presse n'est pas totalement représentative du procédé classique d'injection. Elle ne dispose pas de système vis-fourreau et la matière n'est pas convoyée pour être fondue et homogénéisée. La presse se compose d'une chambre cylindrique fermée, maintenue à 200°C, où 5 g de matière sont d'abord fondus et comprimés manuellement à l'aide d'un piston pendant 300 secondes. On peut se demander si ce compactage manuel élimine bien toutes les bulles d'air.



**Figure II.20.** Description de la presse Haake Minijet II

Ensuite, la chambre est placée au-dessus du moule et le piston pneumatique s'enclenche : la matière s'écoule alors au travers de la buse d'injection et est injectée dans le moule pendant 10 secondes, à une pression d'injection que l'on a fait varier de 300 à 600 bars. En effet, les composites chargés à 40 % en fibres ainsi que les composites issus de l'extrusion sont plus visqueux et nécessitent une pression d'injection plus importante, allant jusqu'à 600 bars. D'ailleurs la Mini Jet II permet d'injecter avec une pression maximum de 1200 bars. Ces conditions d'injection sont résumées dans le Tableau II.9. Avec 5 g de matière, la presse permet d'injecter 3 éprouvettes ou 4 pastilles. Les temps de séjour de la matière dans la chambre ne sont pas les mêmes, car la matière injectée à la fin sera restée plus longtemps dans la chambre à 200°C que celle de la première éprouvette. Il a été estimé que les temps de séjour varient approximativement de 320 secondes pour la première éprouvette à 500 secondes pour la dernière.

**Tableau II.9.** Paramètres d'injection des composites

<b>Température du moule</b>	50°C
<b>Température du cylindre</b>	200°C
<b>Pression d'injection</b>	300 à 600 bar
<b>Temps d'injection</b>	10 s
<b>Pression de maintien</b>	100 bar
<b>Temps de cycle</b>	60 s

## **II.2 Caractérisation des composites**

La méthode décrite dans les parties suivantes la pour analyser la dimension des fibres cellulosiques dans des composites polypropylène a été développée au CEMEF et est décrite par Le Moigne *et al.* (2011) et Le Duc *et al.* (2011).

### ***II.2.1 Extraction des fibres après compoundage***

Afin de pouvoir étudier les distributions de taille et de forme des fibres après compoundage, les composites sont dissous dans du décahydronaphtalène (Decalin<sup>®</sup>, Sigma-Aldrich) à 160°C sous agitation magnétique pendant une heure. Une dilution par 10 est réalisée pour les composites chargés à 5 % en masse de fibres, une dilution par 40 pour les composites à 20 % et une dilution par 80 pour les composites à 40 %. Ainsi, après dissolution complète du polypropylène, une suspension chargée à une concentration massique de 0,5 % en fibres est obtenue. Cette concentration semble être un bon compromis pour avoir, d'une part, une suspension assez chargée pour permettre une analyse statistique et, d'autre part, une suspension assez diluée pour éviter l'« enchevêtrement » des fibres et faciliter l'analyse d'image. La suspension obtenue est un système relativement visqueux, constituée de fibres dans une solution de PP, d'agent compatibilisant et de Decalin<sup>®</sup>.

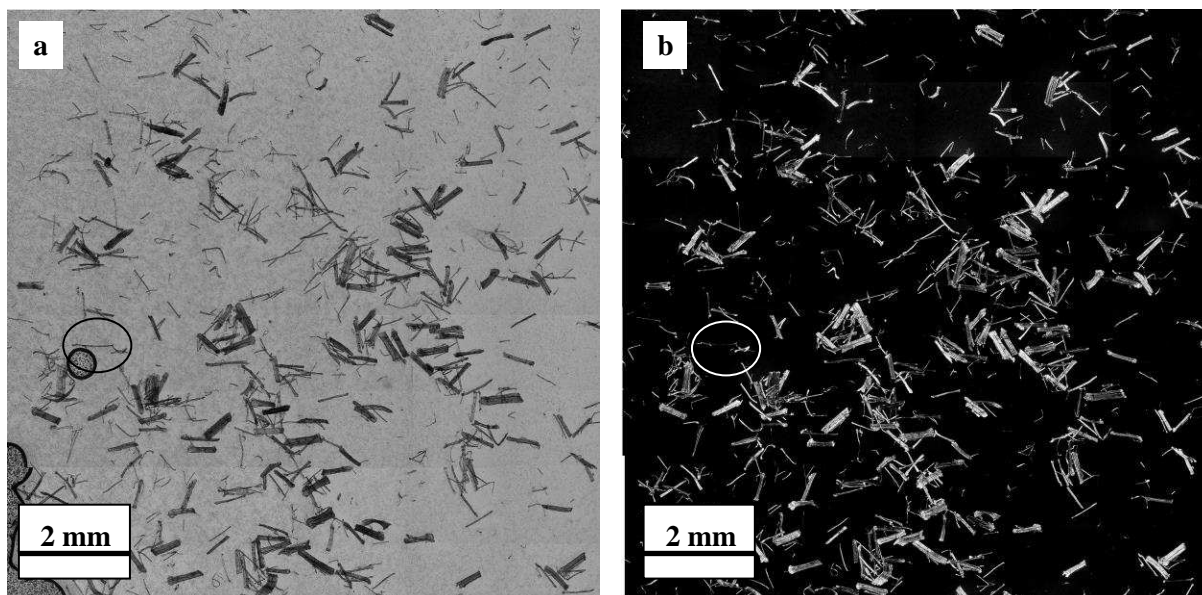
Dès que le Decalin<sup>®</sup> commence à s'évaporer, le PP cristallise et le développement de cristaux opacifie le système, ne rendant plus possible l'observation des fibres au microscope. Pour éviter ce phénomène, les gouttes contenant les fibres sont prélevées à chaud et déposées sur une lamelle de verre pour être ensuite observées au microscope optique dans l'heure qui suit. Contrairement aux techniques classiques pour étudier la taille des fibres, aucune filtration n'est réalisée afin d'éviter de perdre les petites particules. De plus, il a été vérifié que le Decalin<sup>®</sup> à 160°C n'avait aucune incidence sur les dimensions des fibres naturelles.

### ***II.2.2 Microscopie optique***

Les fibres sont observées en mode transmission, à l'aide d'un microscope optique Leica DM 4500P, équipé d'une caméra numérique haute résolution (JVC KY-F75U, 1360 × 1024 pixels).

Des cartographies d'environ 10 mm sur 10 mm, constituées d'une cinquantaine d'images haute résolution (1,32 µm par pixel) de microscopie optique sont réalisées à l'aide du logiciel Cartograph<sup>®</sup> (Microvision Instruments). Cela permet d'élargir la zone d'observation (réduite à quelques centaines de micromètres avec une seule image au plus faible grossissement) et de visualiser aussi les longues fibres qui ont résisté au compoundage. La lumière polarisée est utilisée pour augmenter le contraste dans les cas d'une analyse automatique par un logiciel. De belles images avec un fond noir et des fibres blanches sont alors obtenues (Figure II.21b). Les fibres naturelles sont connues pour être biréfringentes sous lumière polarisée du fait de leur forte teneur en cellulose semi-cristalline. Pour les fibres synthétiques Tencel<sup>®</sup>, beaucoup de chaînes de cellulose sont orientées dans la même direction (contrairement aux fibres de lin) et des extinctions peuvent se produire lorsque ces chaînes sont orientées dans la direction de polarisation. Ces extinctions peuvent aussi avoir lieu pour le lin, qui n'est pas purement cellulosique et contient d'autres matériaux amorphes. Un exemple d'extinction sur le milieu d'une fibre de lin est montré sur la Figure II.21b et est signalé par un cercle blanc. Le phénomène d'extinction s'observe assez fréquemment sur les images étudiées et l'on comprend bien

que cela perturbe fortement l'analyse automatique et qu'il est nécessaire de beaucoup retoucher les mesures manuellement. Toutefois, lorsque l'analyse n'est pas automatisée sur des centaines de fibres, nous n'avons pas besoin d'utiliser ce mode en lumière polarisée pour améliorer le contraste et le mode classique, comme sur la Figure II.21a, suffit. On peut aussi souligner que les cartographies de la Figure II.21 ne sont pas optimisées pour l'analyse automatique d'image car les fibres sont souvent enchevêtrées.



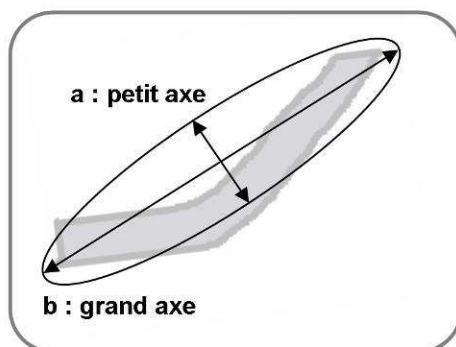
**Figure II.21.** Comparaison de deux types d'observations microscopiques : (a) Cartographie d'un composite à base de 40 % lin dilué par 80 réalisée sous lumière non polarisée, (b) Cartographie de la même zone de ce composite réalisée sous lumière polarisée - Présence d'extinctions, dont l'une d'entre elle est signalée par un cercle blanc – la même fibre est signalée en (a) par un cercle noir

### II.2.3 Méthodes pour mesurer la distribution de taille des fibres

Comme ceci est évoqué dans le paragraphe précédent, deux méthodes ont été testées pour réaliser les mesures de taille. La première méthode a été développée pour faire une analyse automatisée sur un plus grand nombre de fibres. Les longueurs de 500 à 700 fibres par composite sont ainsi analysées automatiquement grâce au logiciel Ellix<sup>®</sup> (Microvision Instruments). Dans le cas des fibres se chevauchant ou non bien définies, une correction manuelle est apportée. De plus, vu la résolution ( $1,32 \mu\text{m}/\text{pixel}$ ) et la taille des cartographies ( $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} = 7520 \times 7520 \text{ pixels}$ ), il est décidé de ne pas considérer les particules d'une longueur inférieure à  $10 \mu\text{m}$  (8 pixels) et d'un diamètre inférieur à  $5 \mu\text{m}$  (4 pixels).

Ellix<sup>®</sup> approxime les longueurs en faisant l'hypothèse que la particule est elliptique. Ainsi, en calculant les moments d'inertie de l'ellipse, le logiciel en déduit la valeur du petit axe  $a$  (diamètre) et du grand axe  $b$  (longueur). Lorsque la particule est courbée (comme pour les fibres Tencel<sup>®</sup>), on comprend bien que les valeurs données par Ellix<sup>®</sup> vont être faussées et encore davantage pour le diamètre, comme c'est illustré par la Figure II.22. Les fibres Tencel<sup>®</sup> ne se cassent pas dans le sens transversal (sauf quelques morceaux à l'endroit où la fibre est cassée, à cause de la fibrillation) et elles

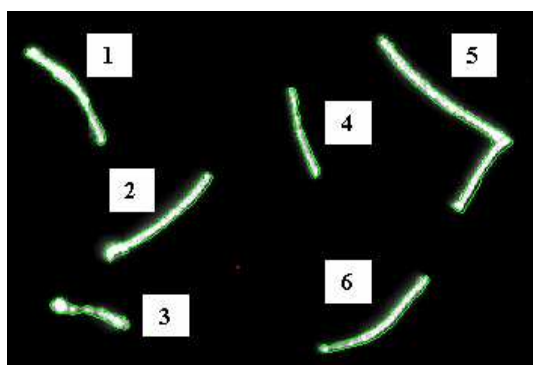
conservent le même diamètre qu'à l'origine après la mise en forme avec le polypropylène. Il n'est donc pas nécessaire de caractériser leur diamètre final. Par contre, les fibres de lin, initialement sous forme de faisceaux de fibres, se dissocient progressivement en fibres unitaires sous l'effet du cisaillement. Même si les fibres de lin sont plus droites, l'erreur dans la mesure du diamètre avec Ellix<sup>®</sup> est assez significative. Le diamètre des fibres de lin a été plutôt estimé avec le logiciel Histolab<sup>®</sup> (Microvision Instruments), d'après les conseils de Microvision Instruments.



**Figure II.22.** Approximation elliptique faite par Ellix<sup>®</sup> pour mesurer la longueur et le diamètre d'une fibre

La deuxième méthode, plus classique dans la littérature, consiste à mesurer la longueur ( $L$ ) et le diamètre ( $D$ ) de chaque fibre une par une, en utilisant « l'outil de mesure numérique » intégré au logiciel d'image Archimed<sup>®</sup> (Microvision Instruments). Environ 200 fibres sont mesurées pour caractériser chaque composite étudié de cette façon.

Une comparaison entre les valeurs mesurées automatiquement par le logiciel Ellix<sup>®</sup> et manuellement par Archimed<sup>®</sup> pour des fibres Tencel<sup>®</sup> 2 mm extraites d'un composite est donnée par la Figure II.23. On voit que, pour Ellix<sup>®</sup>, l'erreur relative par rapport à Archimed<sup>®</sup> peut atteindre 20 % pour la longueur et elle peut être très importante, jusqu'à 550 %, pour le diamètre. Ellix<sup>®</sup> dans notre cas n'est donc pas du tout adapté à la mesure du diamètre des fibres. Ceci se rajoute aux difficultés exposées dans la partie précédente concernant la netteté du contour des fibres avec la présence d'extinctions. C'est pour cela que seule une étude préliminaire de composites chargés à 5 % en masse par des fibres a été réalisée avec Ellix<sup>®</sup>. Archimed<sup>®</sup> a été systématiquement utilisé pour toutes les autres études.



N°	ELLIX <sup>®</sup>		ARCHIMED <sup>®</sup>		erreur ELLIX	
	L (μm)	D (μm)	L (μm)	D (μm)	L (%)	D (%)
1	172,9	25,5	145,0	14,1	19	82
2	197,8	20,6	164,5	12,5	21	65
3	124,4	16,9	102,9	12,2	21	39
4	133,0	12,2	115,5	10,6	16	15
5	275,3	92,8	301,6	14,3	9	549
6	181,0	27,3	165,3	11,4	10	140

**Figure II.23.** Comparaison entre les valeurs mesurées par les logiciels d'image Ellix<sup>®</sup> et Archimed<sup>®</sup> (composite chargé avec des fibres Tencel<sup>®</sup> 2 mm)

### ***II.2.4 Analyse élémentaire***

La technique de l'analyse élémentaire a été utilisée pour déterminer le taux de carbone dans les composites et en déduire leur teneur en fibres. Ces analyses sont effectuées au Service Central d'analyse du CNRS à Vernaison (France). Quelques mg des échantillons subissent une combustion à 1050°C sous courant d'oxygène ou d'hélium/oxygène. Le carbone et l'hydrogène des échantillons sont respectivement transformés en dioxyde de carbone et en eau. Ces composés sont alors quantifiés soit par catharométrie (détection par ionisation de flamme), soit par des détecteurs infrarouges spécifiques. La précision des résultats fournis dans le dosage du carbone est de 0,5 %.

### ***II.2.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)***

La microscopie électronique à balayage est une technique basée sur les interactions électrons – matière. Contrairement à la microscopie optique, dont la résolution est limitée par la longueur d'onde de la lumière (de l'ordre du micromètre), le MEB utilise les électrons de faible longueur d'onde et permet de produire des images de haute résolution et d'observer la surface de l'échantillon à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres. Les fibres initiales, ainsi que les faciès de rupture des composites (obtenus par une trempe dans l'azote liquide ou par des éprouvettes de traction fracturées), ont été observés à l'aide de deux MEB :

- *MEB environnemental Philips XL30 (ESEM), avec un canon d'électrons constitué d'une pointe d'hexaborure de lanthane (LaB6)*

L'intérêt du MEB environnemental est qu'il permet de travailler avec un vide partiel et d'observer des échantillons très peu conducteurs, sans avoir besoin de les métalliser. En effet, pour une pression supérieure à une dizaine de pascals, le gaz environnant est ionisé et permet de neutraliser les électrons qui se forment à la surface et qui gênent l'observation en entraînant une surbrillance. Dans ce cas, les clichés sont pris avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés, qui reste fonctionnel avec le mode à pression contrôlée. Ces électrons permettent d'obtenir un bon contraste de phase, basé sur la différence de numéros atomiques entre la matrice et les fibres. Les échantillons sont observés avec une pression réduite de 40 à 70 Pa et avec une tension d'accélération de 13,5 à 15 keV. Il a parfois été nécessaire de métalliser les fibres lorsque l'on travaillait à fort grossissement (effets d'accumulation de charges).

- *MEB Supra 40 avec un canon à effet de champ pour les hautes résolutions (MEB FEG)*

Le MEB Supra 40 a été acquis par le laboratoire au cours de l'année 2011. La source virtuelle est très petite (sphère de diamètre proche du micron) et la finesse du faisceau émis par rapport à un MEB conventionnel permet un gain en résolution d'un facteur 10 sur les images. De plus, les canons à effet de champ avec leur forte brillance aux faibles tensions d'accélération rendent possible l'observation d'échantillons isolants sans métallisation préalable. Toutefois, les échantillons ont été systématiquement métallisés dans notre cas pour faciliter les conditions d'observation et éviter tout effet de charge. La métallisation s'est déroulée pendant 5 minutes, sous une tension de 12 keV, avec une intensité de 5 mA. Ainsi, une couche d'or/palladium (Au/Pd) d'une épaisseur d'environ 200 Å est déposée sur les échantillons. Avec ce MEB, les clichés sont obtenus grâce à un détecteur d'électrons secondaires, qui reconstitue l'image par un contraste dû à la topographie de l'échantillon (l'intensité augmente avec l'angle d'incidence). Les observations au MEB ont été menées sous haut vide, avec une tension d'accélération de 3 keV.



### II.2.6 Rhéologie dynamique

Les essais rhéologiques en mode continu sont réalisés avec le rhéomètre ARES (Advanced Rheometric Expansion System, TA Instruments). Il s'agit d'un rhéomètre à déformation imposée : la rotation du plateau inférieur, entraîné par un moteur, permet d'appliquer une déformation de cisaillement simple, qui dépend de la vitesse angulaire  $\omega$  et des paramètres géométriques des outils. Entre deux plans distants d'un entrefer fixé  $H$ , le cisaillement varie en fonction du rayon  $r$  [Eq II.9]. La contrainte, elle, est quantifiée à partir du couple [Eq II.10]. L'outil supérieur est relié à des capteurs de couple  $C$  et de force normale qui permettent d'évaluer la contrainte de cisaillement  $\sigma$  ainsi que l'angle de déphasage  $\delta$  entre la déformation appliquée et la contrainte.

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega r}{H} \quad [\text{Eq II.9}]$$

$$\sigma = \frac{C}{2\pi R^3} \left( \frac{d \ln(C)}{d \ln(\dot{\gamma}_R)} + 3 \right) \quad [\text{Eq. II.10}]$$

La géométrie du rhéomètre plan/plan est illustrée par la Figure II.24a. Les mesures sont effectuées sur des outils plan/plan de 25 mm de diamètre, avec un entrefer qui varie de 1 à 1,5 mm suivant les expériences. Les expériences sont conduites sous atmosphère d'azote pour éviter la dégradation chimique et les oxydations.

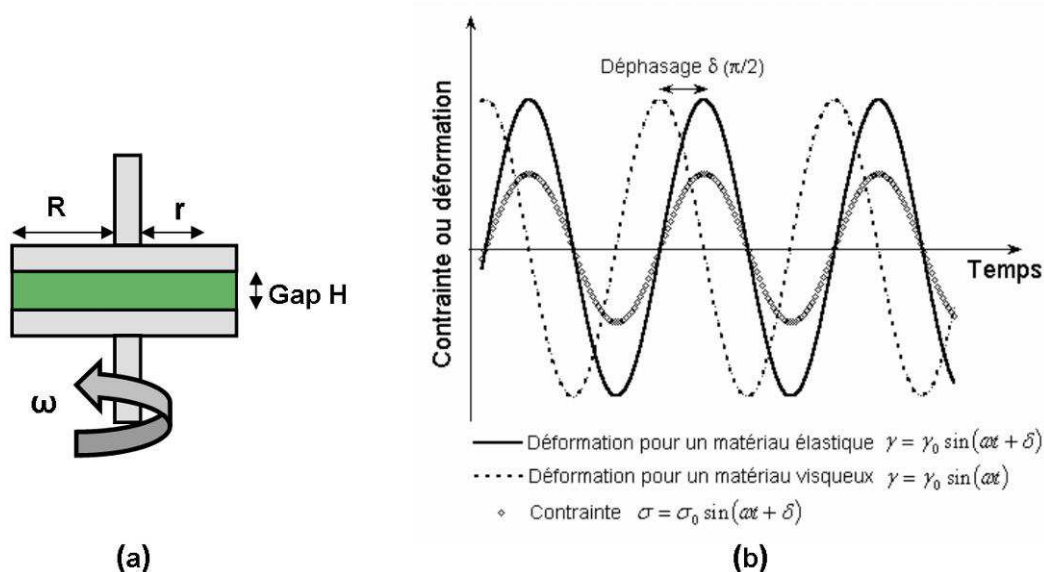


Figure II.24 . (a) Géométrie plan/plan, (b) Principe de la rhéométrie harmonique

La Figure II.24b représente les déformations et contraintes dynamiques pour un matériau élastique et pour un autre matériau visqueux. S'il n'y a pas de déphasage entre la déformation et la contrainte, alors le matériau est purement élastique. Par contre si le déphasage vaut  $\pi/2$ , le matériau est considéré comme visqueux. Enfin, pour un déphasage intermédiaire, le matériau a un comportement viscoélastique, comme c'est le cas de la majorité des matériaux polymères.

Les notations complexes sont couramment utilisées pour décrire ce comportement sinusoïdal. Un module dynamique complexe  $G^*$  peut alors se définir par le rapport entre la contrainte complexe

$\sigma^*$  et la déformation complexe  $\gamma^*$  [Eq II.11]. Les parties réelle et imaginaire de  $G^*$  correspondent respectivement au module élastique  $G'$  (ou module de conservation) et au module visqueux  $G''$  (ou module de perte) [Eq II.12]. On peut aussi déduire  $\tan \delta$  du rapport de ces deux modules [Eq II.13].

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \exp(i\delta) \quad [\text{Eq II.11}]$$

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta) ; G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad [\text{Eq II.12}]$$

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad [\text{Eq II.13}]$$

De même, on peut définir la viscosité de cisaillement complexe  $\eta^*$  comme le rapport de la contrainte complexe  $\sigma^*$  et du taux de cisaillement complexe  $d\gamma^*/dt$  [Eq II.14]. Elle se dissocie également en une partie réelle  $\eta'$  et une partie imaginaire  $\eta''$  qui peuvent s'exprimer respectivement en fonction des modules de perte et de conservation [Eq II.15].

$$\eta^* = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\sigma_0}{i\omega\gamma_0} \exp(i\delta) \quad [\text{Eq II.14}]$$

$$\eta'(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} ; \eta''(\omega) = \frac{G'(\omega)}{\omega} \quad [\text{Eq II.15}]$$

### II.2.7 Traction uniaxiale

L'étude du comportement mécanique en traction uniaxiale des matériaux est menée sur une machine Erichsen, équipée d'un capteur de force de 2 kN. Les éprouvettes sont préparées par mini-injection ou par compression, suivant la géométrie requise par la norme ISO 527-2 1BA (Figure II.19). L'échantillon est d'abord serré par les deux extrémités dans des mors, avec une distance constante entre les mâchoires de 5,8 cm. L'un de ces mors est fixe et relié à un système dynamométrique pour mesurer la force. L'autre mors est mobile et relié à un système d'entraînement pour mesurer le déplacement. La vitesse de déformation est réglée autour de 5 mm/min pour tous les essais. L'étude expérimentale du comportement mécanique s'effectue en imposant à l'éprouvette une déformation à vitesse constante par sollicitation de traction. Les courbes force  $F$  - allongement  $L-L_0$  (où  $L$  est la longueur à l'instant  $t$  et  $L_0$  la longueur initiale, de référence) fournies par la machine sont transformées en courbes contrainte apparente  $\sigma$  - déformation apparente  $\varepsilon$ , en rapportant la force à la section initiale de l'éprouvette  $S$  [Eq II.16] et l'allongement à la longueur initiale  $L_0$  de l'éprouvette [Eq II.17].

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad [\text{Eq II.16}]$$

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad [\text{Eq II.17}]$$

$L_0$  est pris égale à 50 mm et la section où l'éprouvette se casse vaut 10 mm<sup>2</sup>. Ces valeurs de contraintes et déformations sont nominales car on ne tient pas compte au cours de l'essai de l'évolution de la section, ni des déformations. Ces essais ont pour objectifs de comparer les propriétés mécaniques en

termes de rigidité et de ténacité et de mieux comprendre quels paramètres les influencent. Le module de Young  $E$  (ou module d'élasticité) se détermine par la loi de Hooke [Eq II.18] dans la zone linéaire (ou zone de déformation élastique du matériau) de la courbe contrainte – déformation.

$$E = \left( \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \right)_0 \quad [\text{Eq II.18}]$$

Le module de Young est déterminé par la pente de la courbe contrainte-déformation dans la zone élastique (pour des déformations faibles allant jusqu'à  $5 \cdot 10^{-3}$ ). Le seuil d'écoulement correspond à la contrainte maximale et l'allongement à la rupture est donné par la déformation au bout de laquelle l'éprouvette se casse. Dans la littérature, on considère aussi parfois l'allongement au seuil d'écoulement, qui correspond à la déformation à laquelle débute la striction de l'éprouvette. Dans le cas d'un matériau fragile, ces deux allongements se confondent car il n'y a pas de phénomène de striction. Pour chaque échantillon, au moins trois éprouvettes sont testées pour s'assurer de la reproductibilité des résultats obtenus.

### II.3 Rhéo-Optique

La technique de rhéo-optique permet de réaliser des observations in situ de microscopie optique, ou des observations de diffusion de la lumière, sur un échantillon placé dans un champ de cisaillement. La visualisation des changements structuraux micrométriques induits par l'écoulement au sein de la matière est ainsi rendue possible.

Généralement, les dispositifs de rhéo-optique sont utilisés pour étudier le comportement de la dispersion d'une phase dans une autre, comme pour les suspensions, les mélanges immiscibles, les émulsions. Ils permettent également de suivre le comportement de particules (nanotubes, fibres, agglomérats de charges...) dans des matrices variées (newtoniennes, viscoélastiques...).

Dans notre cas, le dispositif utilisé présente une géométrie plus singulière que le dispositif co-rotatif décrit dans la plupart des études. Les deux plateaux créant l'écoulement sont cette fois mobiles, avec la possibilité de tourner en sens opposés, ce qui explique le nom de cellule de cisaillement contra-rotative utilisé par la suite.

#### *II.3.1 Description de la cellule de cisaillement contra-rotative*

Le dispositif contra-rotatif a été développé en interne au CEMEF, dans la fin des années 80, initialement par Ernst [Ernst et Navard (1989)]. Il a depuis subi de nombreuses améliorations, entre autre pour permettre de travailler en température et sur des systèmes dont la viscosité est supérieure à  $10^5$  Pa.s ([Riti et Navard (1994)] [Tsakalos (1995)], [Seyvet (1999)], [Astruc (2001)], [Collin (2004)], [Vervoort (2006)], [Desse (2008)], [Roux (2008)], [Boudimbou (2011)]).

Pour mieux comprendre le fonctionnement du système rhéo-optique contra-rotatif, une photo de ce dispositif est annotée à la Figure II.25 et sa représentation schématique est donnée Figure II.26.

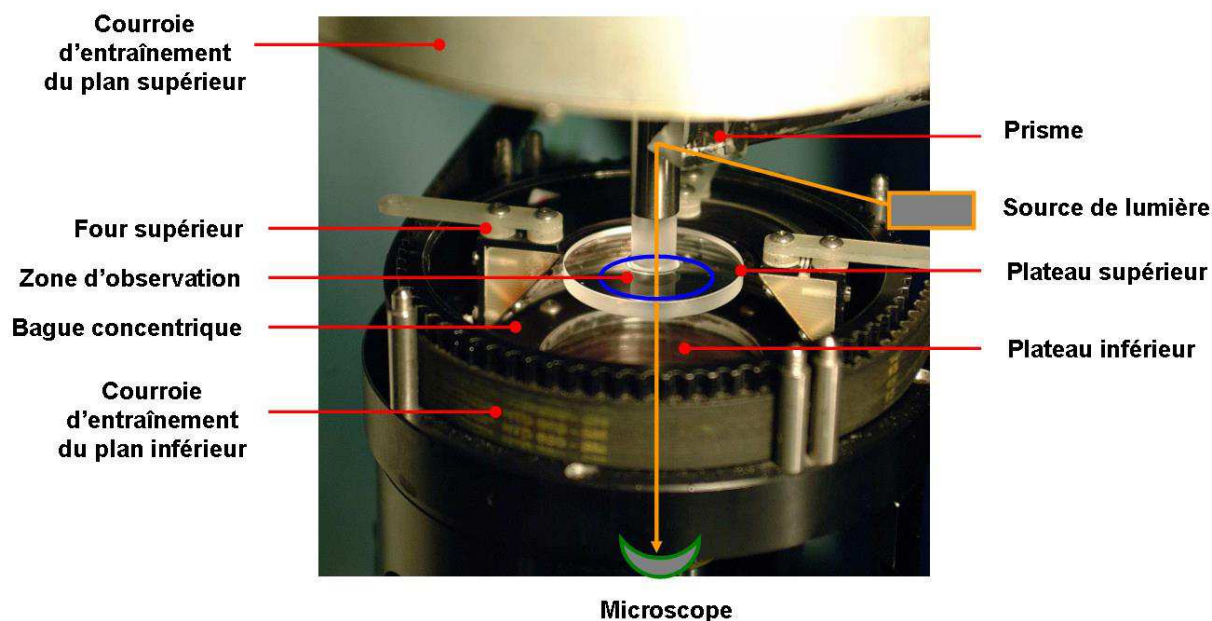


Figure II.25. Photo annotée de la cellule de cisaillement

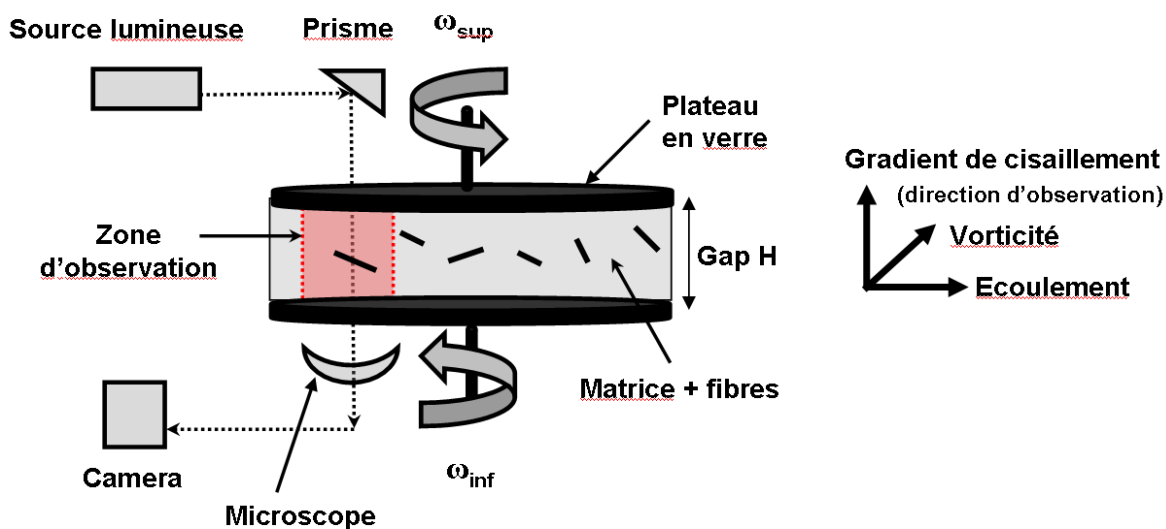


Figure II.26. Schéma de la cellule de cisaillement

( $\omega_{sup}$  et  $\omega_{inf}$  sont respectivement les vitesses angulaires des plateaux supérieur et inférieur)

La cellule de cisaillement est constituée de deux plateaux en verre, reliés à deux moteurs, qui tournent indépendamment en sens opposé. L'ensemble est monté sur le bâti d'un rhéomètre Instron 3250 qui a été entièrement modifié. Ce bâti assure la rigidité du dispositif, le déplacement vertical et horizontal du plan inférieur et l'ensemble des réglages de planéité, concentricité et co-axialité des axes nécessaires à la géométrie contra-rotative. Un système électrique permet de chauffer l'ensemble jusqu'à une température de 180°C. L'entrefer maximal que l'on peut atteindre avec ce système est autour de 2 mm.

Couplé à un microscope optique, ce dispositif va permettre d'observer en direct et en continu le comportement d'un objet dans une matrice viscoélastique. La partie optique comprend une source de lumière, un prisme (pour rediriger le faisceau vers la cellule), un microscope Metalux et une caméra numérique (50 images/s, résolution 768/780 pixels). Un logiciel développé au laboratoire permet de faire varier les vitesses de rotation des plateaux et d'enregistrer sur un ordinateur la vidéo et les paramètres liés à l'écoulement comme la vitesse des plateaux, le temps, ainsi que l'entrefer et le rayon qui sont mesurés en continu par des capteurs de déplacement.

Le dernier développement du système rhéo-optique a consisté à fixer une bague concentrique en inox sur le plateau inférieur pour éviter le développement d'instabilités dans l'écoulement [Boudimbou et *al* (2011)]. L'utilité de cette bague et son influence sur l'écoulement vont être discutées dans la partie II.3.5.

### II.3.2 Principe du système contra-rotatif et type d'écoulement

L'écoulement dans la cellule de cisaillement est un écoulement laminaire de type cisaillement simple dans une géométrie plan/plan contra-rotative. L'intérêt majeur du dispositif contra-rotatif est qu'il permet de suivre en direct et en continu le comportement d'un objet dans une matrice soumise à un cisaillement. En effet, en jouant sur les vitesses angulaires des deux plateaux ( $\omega_{sup}$  et  $\omega_{inf}$ ), il est possible d'imposer à la zone cisailée dans laquelle se trouve l'objet une vitesse de translation nulle  $V_{\omega}(r, h)$ , comme l'illustre la Figure II.27b. En géométrie co-rotative, il n'est jamais possible d'immobiliser l'objet (Figure II.27a).

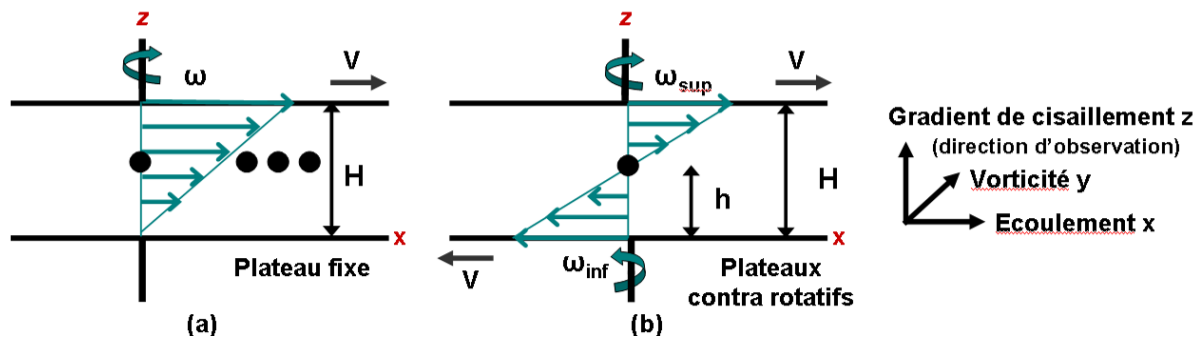


Figure II.27. Profils de vitesse. (a) Géométrie co-rotative, (b) Géométrie contra-rotative

La vitesse de translation de la particule ( $V_{\omega}(r, z)$ ) est fonction des vitesses angulaires des plateaux supérieur et inférieur ( $\omega_{sup}$  et  $\omega_{inf}$ ), mais aussi du rayon ( $r$ ), de l'entrefer ( $H$ ) et de la hauteur ( $h$ ) à laquelle se trouve la particule [Eq II.19]. Lorsque la particule est stabilisée dans le référentiel de l'observateur ( $V_{\omega}(r, h) = 0$ ), on peut en déduire la position  $h$  de la particule dans l'entrefer [Eq II.20]. L'Equation II.19 permet également de calculer le taux de cisaillement local à chaque instant au rayon  $r$  [Eq II.21].

$$V_{\omega}(r, z) = \left[ \frac{(\omega_{\text{inf}} + \omega_{\text{sup}})z}{H} - \omega_{\text{inf}} \right] r \quad [\text{Eq II.19}]$$

$$h = \frac{\omega_{\text{inf}}}{\omega_{\text{inf}} + \omega_{\text{sup}}} H \quad [\text{Eq II.20}]$$

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{dV_{\omega}(r, z)}{dz} = \frac{\omega_{\text{inf}} + \omega_{\text{sup}}}{H} r \quad [\text{Eq II.21}]$$

Toutefois, la particule n'est pas totalement immobilisée dans cette géométrie plan-plan contra-rotative. Sous l'effet du gradient de vitesse dans l'entrefer, elle reste animée d'un mouvement de spin dont la période de rotation dépend du gradient de cisaillement dans l'écoulement, du niveau de viscoélasticité de la matrice et de la proximité des parois [Jeffery (1922)].

#### Conditions expérimentales et préparation des échantillons :

Des disques de matrice polymère (polyéthylène) sont préparés à la presse en suivant le protocole exposé dans le paragraphe II.3. Deux types de disques sont compressés avec un diamètre identique de 36 mm mais avec deux épaisseurs différentes (0,5 mm et 2 mm), afin de pouvoir travailler à divers entrefers. La préparation des échantillons se fait de la manière suivante, en quatre étapes:

- Une première pastille est déposée sur le plateau inférieur et le four est activé à 140°C. Le choix s'est porté sur ce polyéthylène afin de travailler à plus basse température et pour augmenter la viscosité afin de reproduire le même niveau de contraintes que lors du compoundage. Des explications détaillées seront données au chapitre III.
- Une fois le disque bien fondu, quelques fibres sont disposées à une distance d'environ 10 mm du centre (zone observable, Figure II.29). Elles sont recouvertes d'un second disque et le tout est laissé fondre pendant 30 minutes.
- Ce sandwich est comprimé en appliquant le plateau du haut. La taille de l'entrefer va être imposée par l'épaisseur des disques. En effet, il faut serrer au maximum les deux pastilles pour que les fibres soient bien immobilisées et qu'elles ne puissent pas trop fluctuer suivant le rayon lorsqu'un cisaillement est appliqué. Il faut aussi être vigilant à ne pas trop serrer pour éviter la casse du plateau inférieur.
- Un faible cisaillement, inférieur à 1 s<sup>-1</sup>, est alors appliqué pendant quelques secondes pour homogénéiser la matière et bien faire fusionner les deux pastilles.

Le comportement des fibres dans la matrice viscoélastique est ensuite observé en augmentant progressivement le taux de cisaillement. Les observations sont faites dans le plan écoulement-vorticité pour des entrefers variant entre 0,5 et 2 mm (en combinant deux pastilles de 0,5 mm d'épaisseur ou une de 0,5 avec une de 2 mm). Au bout d'un moment, les fibres ont tendance à sédimenter sur le plateau du bas. Ce travail est délicat car il faut trouver un compromis entre une vitesse de cisaillement importante pour parvenir à casser les fibres et un écoulement stable et observable.

### II.3.3 Incertitudes sur la mesure du taux de cisaillement

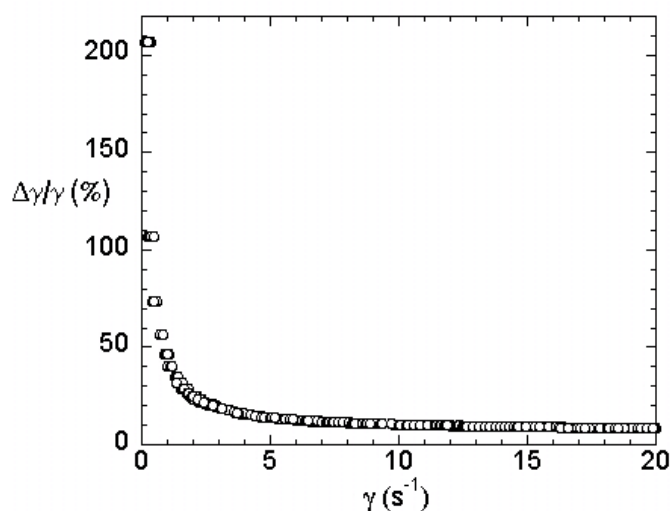
Comme vu dans le paragraphe I.2 et avec l'Equation II.21, les paramètres enregistrés lors des expériences permettent de connaître le taux de cisaillement à chaque instant. L'incertitude dans la mesure du taux de cisaillement provient donc de l'incertitude sur ces paramètres et son expression relative est donnée avec l'Equation II.22.

$$\frac{\Delta\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}} = \frac{\Delta\omega_{\text{inf}} + \Delta\omega_{\text{sup}}}{\omega_{\text{inf}} + \omega_{\text{sup}}} + \frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta H}{H} \quad [\text{Eq II.22}]$$

L'erreur sur la vitesse de rotation provient des oscillations du signal électrique commandant la rotation des plans. Après étalonnage de ce qu'affiche l'appareil par rapport aux valeurs réelles, cette erreur est estimée à  $0,01 \text{ rad.s}^{-1}$  pour chacun des plateaux. Pour ce qui concerne le rayon, l'erreur correspond au champ couvert par l'objectif du microscope utilisé qui est de  $400 \mu\text{m}$ . En effet, quelle que soit la position de la particule sur l'écran, elle est considérée être à un rayon fixe. Pour l'entrefer, l'étalonnage s'effectue en écrasant sur le plateau inférieur une lame d'acier d'épaisseur connue ( $100 \mu\text{m}$ ) jusqu'à ce qu'elle ne puisse plus bouger. Lorsque l'on refait plusieurs fois cette manipulation d'étalonnage, on observe une variation maximale du zéro de l'entrefer de  $20 \mu\text{m}$ , valeur qui peut alors être considérée comme l'incertitude sur cette valeur.

L'erreur relative est très élevée pour des taux de cisaillement très faibles et elle atteint même une valeur de  $200 \%$  pour  $0,1 \text{ s}^{-1}$  (Figure II.28). Par contre, cette erreur n'évolue pratiquement plus après  $10 \text{ s}^{-1}$ , puisqu'elle vaut  $10 \%$  à cette valeur et qu'elle est estimée à  $8 \%$  pour  $30 \text{ s}^{-1}$  et  $7 \%$  pour  $150 \text{ s}^{-1}$ .

On peut donc considérer une erreur globale de moins de  $10 \%$  liée à la machine car, dans notre cas, le cisaillement appliqué pour casser les fibres est toujours supérieur à  $5 \text{ s}^{-1}$ . Cependant, l'erreur sur le taux de cisaillement peut aussi provenir d'autres sources que des erreurs dans la détermination des paramètres de calcul, comme cela va être discuté dans la partie suivante.



**Figure II.28.** Evolution de l'erreur relative sur la détermination du taux de cisaillement en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  (expérience réalisée à un entrefer  $H$  de  $600 \mu\text{m}$  et à un rayon  $r$  de  $11,5 \text{ mm}$ )

### ***II.3.4 Perturbations envisageables dans l'écoulement***

Plusieurs paramètres (autre le taux de cisaillement et la viscosité de la matrice) sont susceptibles d'influencer les contraintes subies par les fibres dans la matrice et/ou entraîner des perturbations dans l'écoulement. Ces paramètres peuvent provoquer un changement inopiné dans l'orientation des fibres ou encore gêner l'observation des fibres dans l'écoulement. On peut citer dans ces facteurs les collisions entre les fibres ou avec la paroi, la proximité de la paroi ou encore des instabilités d'écoulement. Les interactions fibres-fibres sont écartées car les observations sont faites en milieu très dilué avec très peu de fibres. Les interactions fibres-plateaux ne sont également pas considérées et les observations sont invalidées lorsque l'on se rend compte que la fibre a migré dans l'entrefer et qu'elle entre en contact avec l'une des deux parois en verre. Nous allons étudier par la suite les irrégularités dans l'écoulement provoquées par les parois et les instabilités d'écoulement.

#### **➤ Glissement aux parois**

Pour que le taux de cisaillement calculé soit valide, on fait l'hypothèse de non-glissement du polymère aux parois. En effet, si le polymère ne « mouille » pas bien la surface du plateau en verre avec un angle de contact élevé, alors un phénomène de glissement peut apparaître et le taux de cisaillement sera en réalité plus faible que celui estimé. Ces problèmes de glissement apparaissent souvent pour les élastomères et sont souvent influencés par la présence d'agents de mise en forme qui peuvent migrer à la surface du matériau. Dans le cadre de la thèse de Boudimbou (2011), le coefficient de glissement d'un styrène-butadiène (SBR) sur les plateaux de verre a été estimé autour de 10 % avec ce même dispositif rhéo-optique. Dans notre cas, on considère donc qu'il n'y a pas de glissement aux parois.

#### **➤ Proximité des plateaux**

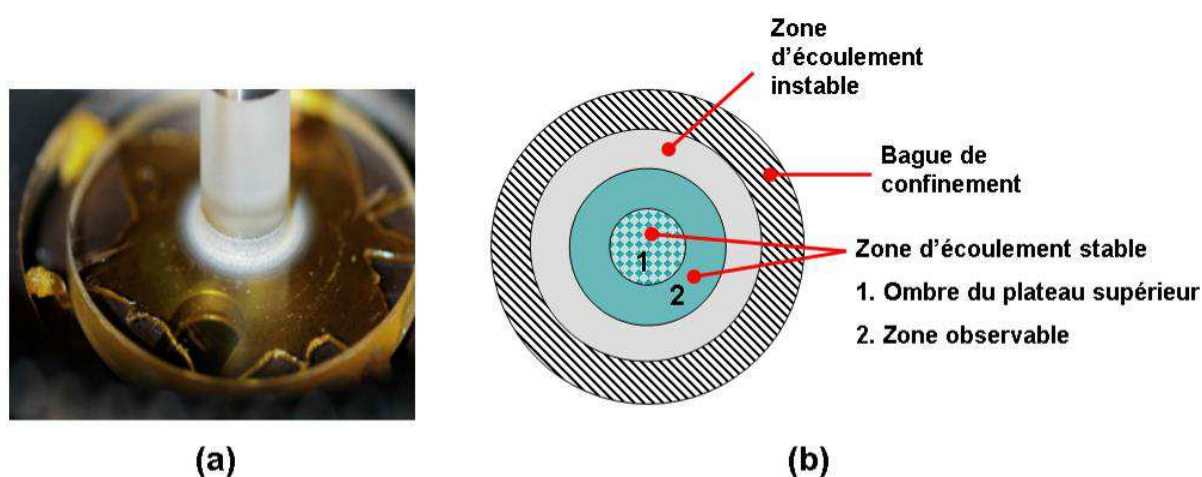
Des études numériques ont été menées au laboratoire sur des particules rigides sphériques afin de montrer l'influence des parois sur l'écoulement autour d'une particule. Ces études concluent que la proximité des parois modifie les contraintes normales autour de la particule et que cela affecte ainsi sa période de rotation. Lorsque la particule est trop proche d'une des parois, alors les contraintes ne sont plus symétriques, ni proportionnelles à la contrainte de cisaillement macroscopique [Zaragoci (2007)]. La période de rotation de la particule [Jeffery (1922)] est ainsi perturbée et elle augmente à l'approche des parois. C'est la même chose pour une grosse particule dans un petit entrefer [Bikard et al. (2006)]. La conclusion de ces deux études est que l'entrefer doit être au moins dix fois supérieur au rayon de la particule. Dans notre cas, les particules ne sont pas sphériques et la matrice n'est pas newtonienne. Le diamètre des fibres est petit par rapport à l'entrefer mais pas leur longueur. Cette proximité des plateaux pourrait tout de même influencer l'écoulement. Cela reste cependant acceptable étant donné que ces expériences de rhéo-optique représentent des premiers tests qui ouvrent une voie intéressante d'étude du comportement et de la casse de fibres sous écoulement.



### ➤ Instabilités d'écoulement

A partir d'une vitesse de cisaillement critique, pour un matériau donné, des instabilités se développent et s'amplifient avec l'augmentation du taux de cisaillement. Ces instabilités gênent les observations microscopiques, provoquent des ruptures au sein du matériau cisailé et mènent à l'éjection de matière. Cette éjection se produit lorsque les forces centrifuges deviennent plus importantes que les forces capillaires, liées à la tension de surface du polymère. Les instabilités sont bien connues dans la littérature pour ce type d'écoulement plan-plan et elles sont décrites comme se propageant radialement de la périphérie vers le centre de la cellule de cisaillement (Figure II.29a). Dans notre cas, le développement d'instabilités apparaît très vite pour des taux de cisaillement de l'ordre de quelques  $s^{-1}$ . Elles rendent l'écoulement non laminaire et instable, ce qui est très gênant pour réaliser des observations. Les fibres fluctuent très rapidement suivant l'axe de vorticité et leur stabilisation devient alors impossible.

Une solution envisagée par Boudimbou et *al.* (2011) est de fixer sur le plateau inférieur une bague de confinement concentrique. Cette bague en inox permet ainsi de confiner la matière, d'empêcher son éjection, et elle limite le développement d'instabilités à la couronne extérieure (Figure II.29b). Par contre, cette zone d'instabilités en périphérie s'étend progressivement avec le taux de cisaillement et le niveau de contraintes. Dans le cas d'un SBR, elle a été mesurée à 1 mm pour un taux de cisaillement de  $20 s^{-1}$  et pour une contrainte de 147 kPa, et à 7 mm pour  $150 s^{-1}$  et une contrainte de 298 kPa [Boudimbou (2011)]. Il faut aussi noter que les observations ne sont pas possibles au centre de la cellule jusqu'à 7 mm de rayon, en raison de l'ombre du pied du plateau supérieur qui se projette. Vu que les disques de polymère font 18 mm de rayon, on dispose au moins d'une zone rétrécie d'environ 5 mm d'écoulement stable observable. Pour notre système avec le PE, qui est moins viscoélastique que le SBR, on se rend compte quand même de l'éjection de matière pour des faibles taux de cisaillement et la bague de confinement permet bien de réduire ces instabilités.



**Figure II.29.** (a) Vue de dessus du plateau du haut pour du SBR cisailé : développement d'instabilités (en l'absence de bague de confinement), (b) Réduction de la zone d'écoulement instable avec la fixation d'une bague de confinement sur le plateau inférieur [Boudimbou et *al.* (2011)]

En conclusion, ce chapitre a permis d'introduire et de caractériser les matériaux de l'étude (fibres de lin, de Tencel<sup>®</sup> et de verre, polypropylène, polyéthylène, polypropylène greffé anhydride maléique). Deux types de fibres ont été choisies : le lin, une fibre végétales, et les fibres Tencel<sup>®</sup>, filées et pures en cellulose. Des longueurs initiales différentes ont été utilisées afin de pouvoir étudier, comprendre et comparer la casse de fibres au cours du compoundage avec la matrice polypropylène.

Les techniques de mise en œuvre et de caractérisation des composites ont également été présentées. Les composites ont été préparés au mélangeur interne et en extrusion baxis et ils ont été moulés par thermocompression et par injection. Ils ont ensuite été caractérisés par des analyses microscopiques, rhéologiques et mécaniques. En parallèle, une étude de la casse des fibres a été menée grâce à la technique de la rhéo-optique, le but étant de réaliser des corrélations avec la casse lors des procédés classiques de mélange à l'état fondu. Au vu de certains problèmes liés à l'écoulement et à la longue taille des fibres devant l'épaisseur de l'entrefer, les observations rhéo-optiques à venir sont restées qualitatives.



**CHAPITRE III**  
**Observations Rhéo-**  
**Optiques de Fibres**  
**Cellulosiques**

*Le comportement de fibres cellulosiques soumises à un cisaillement dans une matrice non newtonienne a pu être observé de façon in-situ grâce à la rhéo-optique. Le but de cette étude est de mieux comprendre ce qu'il se passe lorsque des fibres courtes sont mélangées avec des matrices thermoplastiques à l'état fondu pour des applications composites. On cherche ainsi à améliorer la connaissance sur la casse de fibres flexibles pendant l'écoulement et sur leurs orientations privilégiées. Quels sont les mécanismes de la rupture des fibres cellulosiques et quelles sont les causes qui provoquent cette rupture?*

*Afin de pouvoir étudier au mieux le comportement des fibres pendant la phase de compoundage, les contraintes subies au mélangeur interne ont été approximées à l'aide d'un modèle, pour être ensuite reproduites dans la cellule de cisaillement. L'approche de Bousmina et al. (1999) qui considère le mélangeur interne comme un système double Couette, a fait l'objet de la 1<sup>ère</sup> partie de ce chapitre. Les parties suivantes se focalisent sur la rupture des fibres Tencel® et des fibres de lin.*

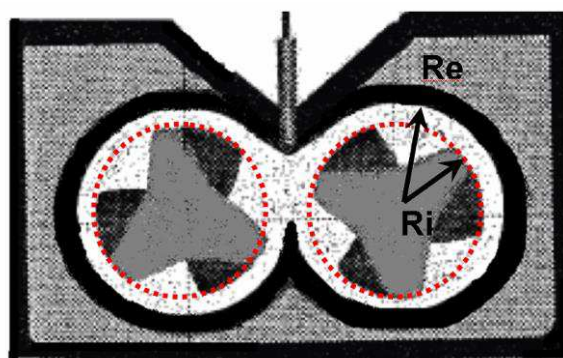
---

<b>I – APPROXIMATION DES CONTRAINTES LORS DU COMPOUNDAGE AU MELANGEUR INTERNE .....</b>	<b>- 111 -</b>
I.1 MODELISATION DE L'ÉCOULEMENT DANS LE MELANGEUR - THEORIE DU MODELE DE BOUSMINA ET AL. (1999).....	- 111 -
I.2 MISE EN APPLICATION DU MODELE .....	- 114 -
<b>II – OBSERVATION DES FIBRES EN RHEO-OPTIQUE.....</b>	<b>- 117 -</b>
II.1 RUPTURE DES FIBRES TENCEL® .....	- 117 -
II.2 RUPTURE DES FIBRES DE LIN.....	- 119 -
<b>III – SYNTHÈSE DES RESULTATS ET CONCLUSIONS .....</b>	<b>- 125 -</b>

## I – Approximation des contraintes lors du compoundage au mélangeur interne

### I.1 Modélisation de l'écoulement dans le mélangeur - Théorie du modèle de Bousmina et al. (1999)

Afin d'estimer les contraintes générées au mélangeur interne lors de l'élaboration des composites dans le but de les reproduire dans la cellule de rheo-optique, il est nécessaire d'approximer le cisaillement produit par les rotors et d'estimer la viscosité du mélange à l'intérieur de la chambre fermée. Ces estimations sont généralement effectuées dans la littérature en modélisant l'écoulement et en simplifiant la géométrie du mélangeur interne avec l'assimilation des rotors à deux cylindres coaxiaux tournant à vitesse constante (Figure III.1). L'écoulement est alors considéré comme un écoulement dans le double Couette (entre deux cylindres), c'est à dire entre deux rotors de rayon équivalent  $R_i$  et deux cylindres extérieurs interconnectés de rayon  $R_e$ . Bousmina et al. (1999) ont utilisé cette approche et ont généralisé la procédure de Goodrich et Porter (1967) qui concernait les cas newtoniens. Dans leur modèle, la conversion des données expérimentales (couple, vitesse des rotors) en données rhéologiques (viscosité, taux de cisaillement) devient possible pour tout fluide, même si son comportement rhéologique reste inconnu. Aussi cette approche fonctionne pour tout type de mélangeur interne pourvu qu'il y ait une calibration préalable. Dans ce modèle, l'écoulement est envisagé comme étant laminaire et isotherme, et il concerne un fluide incompressible. L'adhérence du fluide aux parois de la chambre et des rotors est considérée parfaite. Le régime permanent est atteint, c'est-à-dire que le polymère est complètement fondu et que la valeur du couple s'est stabilisée. La zone comprise entre les rotors est négligée et d'après les auteurs, cette hypothèse n'entraîne pas une erreur de plus de 5 % dans les calculs.



**Figure III.1.** Illustration schématique de la chambre du mélangeur interne. Représentation du rayon interne  $R_i$  (rayon des rotors) et du rayon externe  $R_e$  (rayon du cylindre extérieur)

Les cylindres extérieurs sont immobiles alors que les cylindres intérieurs (ou rotors) tournent respectivement aux vitesses

$$V_{\theta(1)} = 2\pi N_1 R_i \quad [\text{Eq III.1}]$$

$$\text{et } V_{\theta(2)} = 2\pi N_2 R_i \quad [\text{Eq III.2}].$$

avec  $N_1$  est la vitesse de rotation de l'un des rotors et  $N_2$  celle de l'autre. Si l'on considère un rapport de rotation  $g$  entre les deux rotors, on peut poser  $N_1 = N$  et  $N_2 = gN$ .

Dans le système de coordonnées cylindriques, la vitesse n'a pas de composante axiale et la vitesse tangentielle dépend seulement du rayon  $r$  et non de  $\theta$  ( $V_\theta(r)$ ). Le taux de cisaillement à un rayon  $r$  se déduit alors de la composante tangentielle de l'équation d'équilibre de quantité de mouvement (en considérant les hypothèses posées dans le paragraphe précédent):

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(r^2 \tau_{r\theta})}{\partial r} = 0 \quad [\text{Eq III.3}]$$

Le tenseur de contraintes, quant à lui, se réduit à la composante  $\tau_{r\theta}$  qui s'écrit dans le système cylindrique :

$$\tau_{r\theta} = -\eta \left[ r \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{V_\theta}{r} \right) \right] \text{ avec } \eta \text{ étant la viscosité du système.} \quad [\text{Eq III.4}]$$

Dans la gamme de cisaillement utilisée, la matrice utilisée pour le compoundage au mélangeur interne, le polypropylène, suit une loi puissance (cf Chapitre II), et la contrainte peut s'écrire comme le produit de la consistance  $K$  avec le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  à la puissance  $m$  (indice de pseudoplasticité du polymère).

$$|\tau_{r\theta}| = K \left( \dot{\gamma} \right)^m = K \left[ r \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{V_\theta}{r} \right) \right]^m \quad [\text{Eq III.5}]$$

En injectant l'Equation III.4 dans l'Equation III.3 et en intégrant sur  $r$  avec les conditions limites ( $V_{\theta(1)} = 2\pi N R i$  à  $r = R i$  et  $V_\theta = 0$  à  $r = R e$ ), alors le taux de cisaillement sur le premier rotor s'écrit :

$$\dot{\gamma}(r) = N \cdot \frac{4\pi}{m} \frac{\left( \frac{R e}{r} \right)^{\frac{2}{m}}}{\left( \frac{R e}{R i} \right)^{\frac{2}{m}} - 1} \quad [\text{Eq III.6}]$$

Un cas intéressant est de se placer au milieu de l'entrefer entre  $R i$  et  $R e$  à  $R_{1/2} = \frac{R i + R e}{2}$ . Si on pose  $\beta$  comme le rapport entre  $R e$  et  $R i$ , on obtient alors :

$$\dot{\gamma}_{(1/2)} = N \cdot \frac{4\pi}{n} \cdot 2^{\frac{2}{m}} \cdot \frac{\beta^{\frac{2}{m}}}{(1 + \beta)^{\frac{2}{m}} (\beta^{\frac{2}{m}} - 1)} \quad [\text{Eq III.7}]$$

Cette position est intéressante car les auteurs montrent que pour un rayon  $R = 1/2$ , le taux de cisaillement ne dépend pas de l'indice de pseudoplasticité  $m$  si celui-ci est supérieur à 0,2, et si l'entrefer est assez petit entre  $R i$  et  $R e$  ( $R i/R e > 0,85$ ).

On peut alors simplifier les expressions à venir en considérant le cas newtonien où  $m = 1$ .

Le couple transféré sur la surface latérale du cylindre de longueur  $L$  et de rayon  $r$  est constant et s'écrit comme le produit d'une surface, d'une distance et d'une contrainte :

$$\Gamma = (2\pi \cdot r \cdot L) \cdot r \cdot \tau_{r\theta} \quad [\text{Eq III.8}]$$

Vu que la puissance mécanique de chacun des rotors est le produit de sa vitesse angulaire par son couple, alors la puissance mécanique totale vaut :

$$\Omega\Gamma = \Omega_1\Gamma_1 + \Omega_2\Gamma_2 \quad [\text{Eq III.9}]$$

avec  $\Omega_1 = \Omega$  la vitesse angulaire du premier rotor et  $\Omega_2$  celle du deuxième.

$$\text{En divisant par } \Omega_1, \text{ il en résulte que le couple total vaut : } \Gamma = \Gamma_1 + g\Gamma_2 \quad [\text{Eq III.10}]$$

$$\text{Vu que } \dot{\gamma}_1 = g \dot{\gamma}_2 \text{ alors } \Gamma = 2\pi.r^2.L.K.((\dot{\gamma})^m + g.(g.\dot{\gamma})^m) = 2\pi.r^2.L.\tau_\theta.(1 + g^{(m+1)}) \quad [\text{Eq III.11}]$$

$$\Gamma = 2^{2m+1} \pi^{m+1} KL \text{Re}^2 \frac{N^m (1 + g^{m+1})}{\left[ m \left( \beta^{2/m} - 1 \right) \right]^m} \quad [\text{Eq III.12}]$$

Après simplification à la position  $R_{(1/2)}$ , on trouve l'expression de la contrainte en fonction du couple et la viscosité se déduit en divisant par le taux de cisaillement :

$$\tau_{r\theta}(R_{1/2}) = \frac{2\Gamma}{\pi L.(Re + Ri)^2.(1 + g^{m+1})} \quad [\text{Eq III.13}]$$

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{2\Gamma}{\pi L.(Re + Ri)^2.(1 + g^{m+1})\dot{\gamma}} \quad [\text{Eq III.14}]$$

Tous les paramètres utilisés ci-dessus pour calculer le taux de cisaillement en fonction de la vitesse de rotation et la viscosité en fonction du couple sont connus, excepté le rayon intérieur qui est le rayon équivalent à un cylindre des rotors. Le rayon intérieur peut se déduire de l'expression du couple [Eq III.12] si le comportement rhéologique du polymère ( $K$  et  $m$ ) est connu :

$$R_i = \frac{R_e}{\left[ 1 + \frac{4\pi N}{m} \left( 2\pi K L R_e^2 \frac{1 + g^{m+1}}{\Gamma} \right)^{1/m} \right]^{m/2}} \quad [\text{Eq III.15}]$$

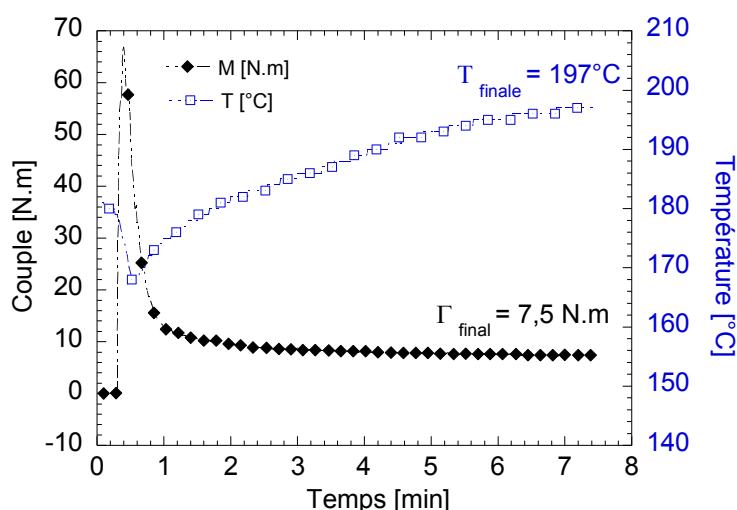
Les auteurs ont testé cette procédure de calibration pour plusieurs polymères (polystyrène, polyéthylène...) et pour plusieurs conditions de vitesse de rotation et de température. Ils en ont déduit que la valeur de  $Ri$  est indépendante de la nature du polymère et des conditions citées précédemment. Une valeur censée être universelle de 17,6 mm a été déterminé pour  $Ri$ . L'erreur se trouve être minime malgré l'approximation newtonienne ( $m=1$ ). Pour trouver  $Ri$ , il suffit donc juste de calibrer le mélangeur interne avec un seul fluide non newtonien dont on connaît le comportement rhéologique.



## I.2 Mise en application du modèle

### I.2.1 Calibration du mélangeur interne Haake Rheomix : Détermination du rayon interne

Le mélangeur interne Haake Rheomix est calibré avec le polymère PP (PPH5060) fondu à 100 tr.min<sup>-1</sup> pendant 7 minutes à 180°C. Cette expérience est décrite par la Figure III.2. Dans un premier temps, les granulés solides de PP sont introduits dans la chambre. Les rotors doivent alors fournir un couple important afin de déformer et fondre les granulés encore solides ce qui explique le premier pic du couple. Il faut attendre environ 2 à 3 minutes pour que la température atteigne la température de consigne et que le couple se stabilise. Ensuite, la température continue à monter au-delà de 180°C. Son augmentation provient des phénomènes de dissipation visqueuse provoqués par les contraintes de cisaillement imposées à la matière par la rotation des rotors. Au bout de 7 minutes, la température se stabilise à 197°C et le couple atteint la valeur de 7,5 N.m. L'écoulement devient alors isotherme et permanent et les hypothèses du modèle décrit ci-dessus deviennent alors valables.



**Figure III.2.** Evolution du couple  $\Gamma$  et de la température  $T$  lors de la fusion du PP à une vitesse de 100 tr/min pendant 7 minutes avec une température de consigne de 180°C

Pour calculer  $Ri$ , il reste encore à déterminer le comportement rhéologique du PP à la température stabilisée de 197°C.

En connaissant la dépendance temps-température du polypropylène et avec la fonction  $\ln a_T = f(1/T)$  déterminée dans le Chapitre II, on peut en déduire le facteur de glissement  $a_T$  à la température 197°C, et ainsi connaître la courbe de viscosité du PP à cette température.

En aval du plateau newtonien, le comportement rhéologique du PP peut se modéliser par une loi de puissance dont l'expression est la suivante:

$$|\eta^*(\omega)| = 12052 \omega^{-0,637} \quad [\text{Eq III.16}]$$

De plus, on suppose la superposition de Cox Merz valable pour ce polypropylène homopolymère, donc la valeur absolue de la viscosité dynamique à une pulsation donnée est la même que la viscosité correspondant au taux de cisaillement égal à cette même pulsation :

$$|\eta^*(\omega)| = \eta\left(\dot{\gamma}\right) \text{ pour } \omega = \dot{\gamma} \quad [\text{Eq III.17}]$$

Donc on peut déduire que pour le PP à 197°C, la consistance  $K$  est égale à 12052 Pa.s<sup>m</sup> et l'indice de pseudoplasticité  $m$  vaut 0,363.

Le rayon interne du mélangeur interne peut alors être calculé grâce à la formule de l'Equation III.15. Les principaux paramètres sont répertoriés dans le Tableau III.1.  $Ri$  est trouvé égal à 16,3 mm pour notre mélangeur interne Haake Rhéomix équipé des rotors de type « roller rotor ».

**Tableau III.1.** Paramètres utiles pour estimer les contraintes générées en mélangeur interne

Paramètres	Symbole	Valeur	Unité
Rayon de la chambre	$Re$	0,02	m
Vitesse des rotors	$N$	1,666	s <sup>-1</sup>
Consistance	$K$	12052	Pa.s <sup>m</sup>
Indice de pseudoplasticité	$m$	0,363	-
Longueur des rotors	$L$	0,047	m
Vitesse relative des rotors	$g$	0,667	-
Couple stabilisé	$\Gamma$	7,5	N.m
Rayon interne calculé	$Ri$	0,0163	m
Rapport $Re/Ri$	$b$	1,226	-

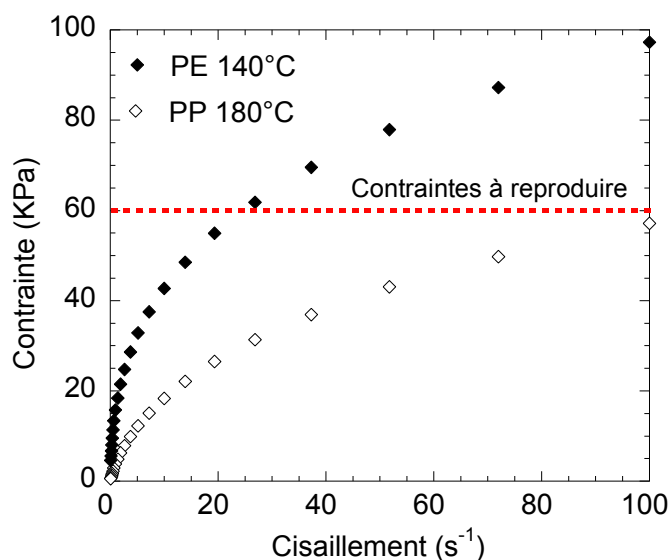
### 1.2.2 Expression du taux de cisaillement, des contraintes et de la viscosité

Le rapport  $Ri/Re$  est légèrement inférieur à 0,85 : l'entrefer entre les rotors et la paroi est donc trop important pour que le taux de cisaillement puisse être indépendant de l'indice de pseudoplasticité et que l'on puisse se placer dans le cas newtonien. Après calcul avec les paramètres du Tableau III.1, on trouve un taux de cisaillement égal à  $\dot{\gamma} = 28,4 \times N$  et des contraintes égales à  $\tau = 6521 \times \Gamma$ . Une vitesse de rotation fixée à 100 tr/min correspond donc à un cisaillement d'environ 50 s<sup>-1</sup>. De même, les contraintes sont estimées à une valeur autour de 50 kPa lorsque le polypropylène est malaxé seul (couple de 7,5 N.m).

Le modèle de Bousmina et *al.* (1999) est dur à extrapoler pour les composites chargés de fibres car les hypothèses qu'il a posées ne sont alors plus valables. Aussi, l'élaboration des composites conduit à une forte augmentation de la température et à une forte dissipation, et l'approximation des contraintes fonctionne mal dans ce cas. On imagine bien cependant que l'ajout de fibres à la matrice va faire augmenter la viscosité et le niveau de contrainte.

Pour donner une idée, si on applique l'approche de Bousmina et *al.* (1999) aux composites, on trouve des contraintes de l'ordre de 55 kPa pour un taux de fibres de 5 % en masse. Pour des taux de fibres de 20 et 40 %, les contraintes générées sont alors supérieures à 60 kPa. C'est pour cela que lors des expériences de rhéo-optique, il a été décidé d'appliquer au minimum des contraintes de 60 kPa,

pour pouvoir espérer casser les fibres. Il est rappelé que lors des expériences rhéo-optiques, on se trouve en milieu dilué (taux de fibres inférieur à 5 %). La Figure III.3 montre l'évolution des contraintes subies par le PP de l'étude compoundage en fonction du taux de cisaillement appliqué. Ce PP ne permet donc pas d'atteindre un niveau de contrainte suffisant (60 kPa), même pour un taux de cisaillement de l'ordre de  $100 \text{ s}^{-1}$ . De plus en rhéo-optique, il est compliqué d'appliquer un taux de cisaillement supérieur à  $100 \text{ s}^{-1}$  car l'objet en écoulement se déplace alors trop rapidement et la technique actuelle contra-rotative ne permet pas de le stabiliser. C'est pour cette raison qu'un polymère plus visqueux a été utilisé afin d'atteindre de plus fortes contraintes à de plus faibles cisaillements et de faciliter les expériences. Le polyéthylène (PE) décrit dans le Chapitre II a été choisi. Dès  $25 \text{ s}^{-1}$ , il génère des contraintes de 60 KPa et celles-ci peuvent atteindre 100 kPa pour  $100 \text{ s}^{-1}$  (Figure III.3). De plus, ces contraintes sont accessibles à des températures plus basses ( $140^\circ$ ) que pour le PP ( $180^\circ$ ), ce que limite la dégradation de fibres. Le temps de séjour d'une fibre dans la cellule rheo-optique étant entre 30 minutes et une heure, cette diminution de température est donc importante.



**Figure III.3.** Evolution de la contrainte en fonction du cisaillement pour le PP de l'étude sur le compoundage et pour le PE choisi pour l'étude au rhéo-optique

## II – Observation des fibres en rhéo-optique

Le comportement d'une fibre de lin et de Tencel® en écoulement dans une matrice pseudoplastique, polyéthylène, a été étudié en rhéo-optique. Le protocole des expériences est décrit dans le chapitre II. Afin de pouvoir bien comparer les différentes expériences et de tenir compte de l'histoire complète que la fibre a subie, deux paramètres sont considérés. Le comportement des fibres est ainsi analysé en fonction de la déformation cumulée dans la cellule contra-rotative. La déformation cumulée est calculée en considérant des intervalles de temps ( $t_i - t_{i+1}$ ) où le taux de cisaillement est constant :

$$\gamma = \sum_t \dot{\gamma}_t (t_{i+1} - t_i) \quad [\text{Eq III.18}]$$

Le deuxième paramètre considéré est l'énergie mécanique spécifique ( $EMS$ ). L'énergie mécanique se déduit de l'intégration de la puissance dissipée dans la cellule  $\dot{W}$  :

$$\dot{W} = \int_V \eta(\dot{\gamma})^2 dV \quad [\text{Eq III.19}]$$

En combinant les équations [Eq II.8], [Eq II.21], et [Eq III.19], on trouve :

$$\dot{W} = 2\pi K \frac{(\omega_{\text{inf}} + \omega_{\text{sup}})^{m+1}}{H^m} \frac{R^{m+3}}{m+3}$$

Le taux de cisaillement est constant sur des intervalles de temps ( $t_i - t_{i+1}$ ). On peut donc calculer l'énergie générée dans la cellule pour chaque intervalle de temps suivant la formule:

$$W_{ti} = 2\pi K \frac{(\omega_{\text{inf}} + \omega_{\text{sup}})^{m+1}}{H^m} \frac{R^{m+3}}{m+3} (t_{i+1} - t_i) \quad [\text{Eq III.20}]$$

L'énergie mécanique spécifique totale  $EMS$  est ainsi la somme de toutes les énergies  $W_{ti}$  cumulées divisée par la masse de polyéthylène :

$$EMS = \sum_t \frac{2K}{m+3} \frac{(\omega_{\text{inf}} + \omega_{\text{sup}})^{m+1}}{\rho} \left( \frac{R}{H} \right)^{m+1} (t_{i+1} - t_i) \quad [\text{Eq III.21}]$$

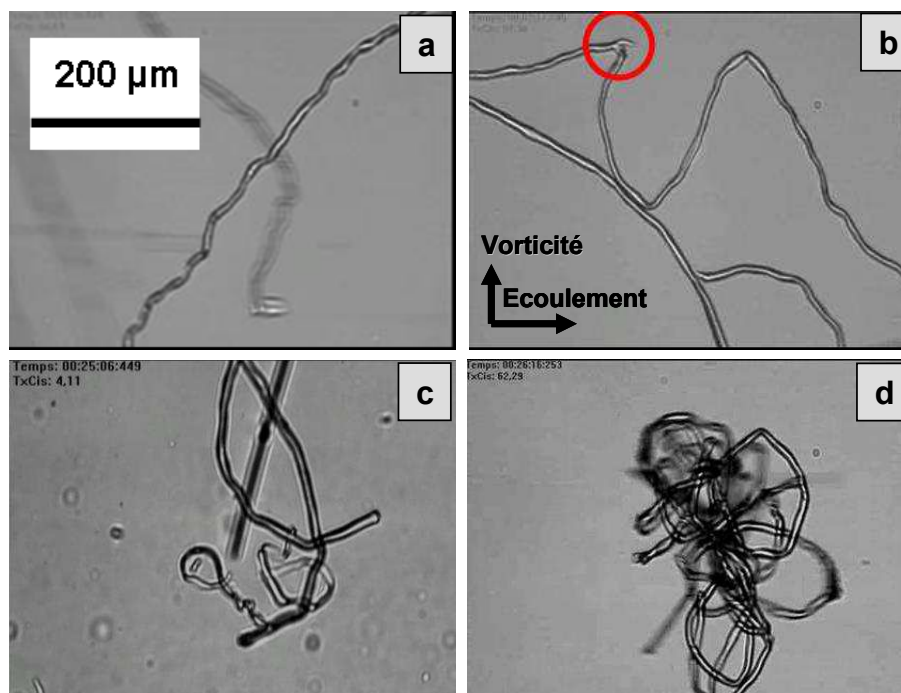
$\rho$  étant la masse volumique du polyéthylène.

Ces deux paramètres, déformation totale et énergie spécifique, permettent ainsi de quantifier les niveaux de contraintes et de cisaillement auxquels ont été soumises les fibres lors de leur observation. Cependant, vu la variabilité des fibres cellulosiques étudiées et leur complexité, l'analyse rhéo-optique présentée ci-dessous est restée qualitative.

### II.1 Rupture des fibres Tencel®

Les fibres Tencel® 8 mm ont été observées dans un premier temps entre deux disques de matrice PP ( $\eta = 2\,100 \text{ Pa.s}^{-1}$  à  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ , contrainte de 21 kPa). Aucune rupture n'a été constatée, ce qui confirme qu'il faut atteindre un certain niveau de contraintes pour que les fibres puissent se casser. En revanche dans la matrice PE plus visqueuse ( $\eta = 5\,000 \text{ Pa.s}^{-1}$  à  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ ), plusieurs fibres Tencel® de 8 mm ont été filmées in-situ en train de se casser. La casse des fibres plus courtes 2 et 0,4 mm n'a en

revanche pas pu être saisie en direct. A l'origine, les fibres Tencel® 8 mm sont torsadées (Figure III.4a). Les premiers signes de ruptures sont visibles très rapidement, dès une déformation cumulée de 5 000 et une énergie mécanique de 100 kWh/t (Figure III.4b).



**Figure III.4.** Images rhéo-optiques de plusieurs fibres Tencel® 8 mm sous cisaillement, ayant subi différents taux de déformation cumulée  $\gamma$  et d'énergie mécanique spécifique  $EMS$  (entrefer de 0,5 mm)

- (a)  $\gamma = 1\,300$ ,  $EMS = 20$  kWh/t; (b)  $\gamma = 5\,100$ ,  $EMS = 120$  kWh/t;  
(c)  $\gamma = 41\,800$ ,  $EMS = 1\,160$  kWh/t; (d)  $\gamma = 44\,700$ ,  $EMS = 1\,240$  kWh/t

La rupture n'apparaît jamais de façon brutale mais elle se déroule progressivement après que la fibre ait subi des mouvements de rotation et de pliage. Les fibres se déchirent peu à peu, suite à des efforts de compression, de flexion et de traction. La rupture des fibres Tencel® ne se déroule donc pas comme pour les fibres de verre de façon fragile à partir d'une contrainte donnée [Forgacs et Mason (1959)]. Elle se manifeste sous l'effet d'un phénomène de fatigue, après une certaine accumulation du cisaillement et des contraintes dans la cellule.

De fins filaments apparaissent au niveau des points de rupture lorsque les fibres se déchirent (Figure III.4c). La fibre soumise à un cisaillement dans une matrice visqueuse subit un pelage de sa surface lors de sa rupture. Cette fibrillation mène à des fibres plus fines à leurs extrémités.

Lorsque les fibres sont laissées un certain temps sous cisaillement ( $\gamma = 44\,700$ ), elles s'entortillent fortement, tournoient sur elles-mêmes et se positionnent sous la forme d'une pelote perpendiculaire à l'écoulement dans l'axe de vorticité (Figure III.4d). Cette position est stable car même si l'on augmente le taux de cisaillement jusqu'à  $150\text{ s}^{-1}$ , les fibres se maintiennent sous cette forme. Elles suivent le mouvement et l'écoulement ne les tord plus. Cette première observation laisse supposer que ces fibres longues et flexibles vont former des amas pendant le compoundage, comme cela va être observé et exposé dans le chapitre suivant.

Les conditions d'écoulement en rhéo-optique sont toutefois différentes de celles du compoundage au mélangeur interne et cette configuration des fibres Tencel® perpendiculaire à l'écoulement n'est pas forcément représentative de ce qui se passe dans la chambre du mélangeur. En effet, l'entrefer imposé de 0,5 mm en rhéo-optique est très faible devant la longueur des fibres, même s'il est en revanche cinq cents fois plus important que leur diamètre. A titre de comparaison, l'entrefer est compris entre 3 et 4 mm dans le cas du mélangeur interne de l'étude. En rhéo-optique, les fibres sont donc confinées et soumises à des contraintes géométriques. Elles ne peuvent pas se déplacer librement. De plus, les fibres ne restent pas équidistantes du centre de la cellule pendant toute l'expérience. Les contraintes de cisaillement varient suivant le rayon et ce gradient de contraintes le long des fibres provoque certainement des dégâts supplémentaires dans leur structure.

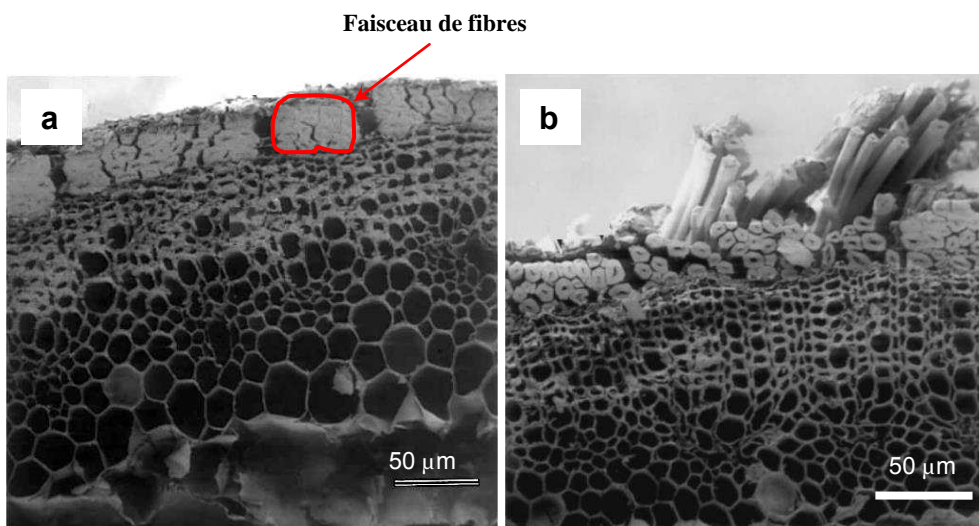
Les observations précédentes témoignent de la grande flexibilité des fibres Tencel® qui s'entremêlent malgré qu'elles soient en régime dilué dans la cellule rhéo-optique. Les fibres sont en effet libres de se mouvoir sans se rencontrer les unes avec les autres. D'ailleurs, il est très probable que la Figure III.4d ne représente qu'une seule fibre emmêlée sur elle-même et non plusieurs. Au contraire pendant la phase de compoundage, les fibres vont se situer dans un milieu semi-concentré ou concentré et leurs contacts vont être fréquents. Les observations rhéo-optiques permettent donc de prédire le comportement des longues fibres Tencel® qui s'emmêlent très facilement. Ces fibres risquent d'être très compliquées à disperser dans une matrice lors de la phase de compoundage et ceci même à de faibles concentrations, autour de 5 % en masse, comme on va le voir dans le Chapitre IV.

## **II.2 Rupture des fibres de lin**

Une différence notable par rapport aux fibres Tencel® est que les fibres de lin se présentent sous la forme de faisceaux qui associent plusieurs fibres élémentaires liées entre elles par un « ciment naturel ». Cette disposition est typique de plusieurs fibres naturelles et notamment des fibres dites libériennes extraites des tiges de la plante (chanvre, jute...). Ces fibres cassent donc par rupture intracellulaire dans leur longueur sous l'effet des contraintes et du cisaillement (**fragmentation**), mais elles cassent également par rupture intercellulaire dans le sens de la largeur avec la dissociation transversale des faisceaux (**décohésion**). La fracture intervient alors au sein du ciment pectidique (aussi appelé lamelle mitoyenne) qui sert d'interphase entre les fibres élémentaires dans le faisceau.

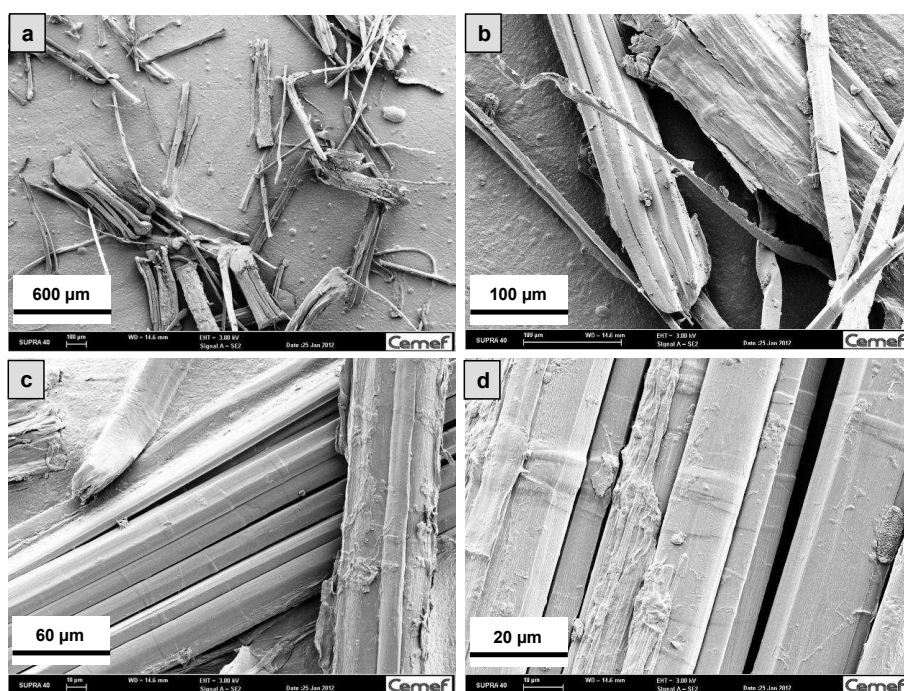
### ***II.2.1 Décohésion des faisceaux de lin***

La décohésion des fibres au sein des faisceaux de lin est amorcée de façon naturelle avec le rouissage des pailles de lin laissées couchées dans le champ après leur arrachage. Les microorganismes du sol attaquent l'écorce des tiges et provoquent la dégradation des lamelles mitoyennes qui lient les fibres au sein des faisceaux (Figure III.5). L'étape du rouissage est cruciale et impacte la qualité des fibres (finesse, résistance). Elle va ainsi conditionner l'aptitude des fibres à se séparer et détermine leur potentiel d'affinage. Le rouissage au champ est non contrôlable et tributaire des conditions météorologiques, et il n'existe à l'heure actuelle aucun critère fiable qui permette de contrôler le taux de rouissage. La décohésion des fibres peut donc être très variée d'un lot à l'autre et même au sein d'un même lot, et elle est susceptible de s'opérer dans des conditions de cisaillement/contraintes très différentes.



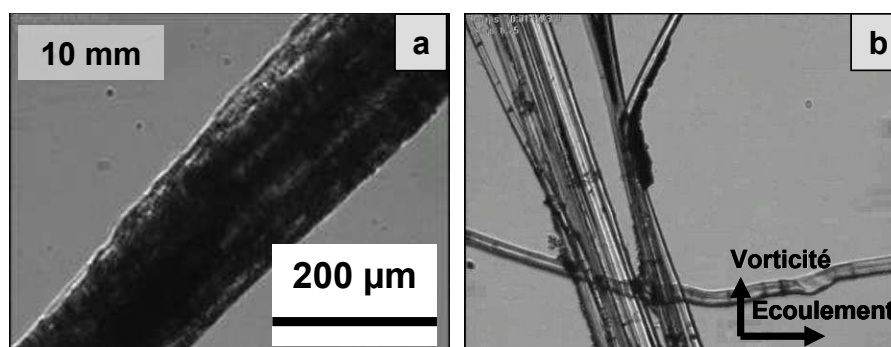
**Figure III.5.** Photos de microscopie optique de la section d'une tige de lin. (a) Tige non rouie. (b) Tige rouie présentant un début de séparation des faisceaux de fibres [Akin et *al.* (2001)]

Des faisceaux de fibres 0,5 mm apparaissent très différents entre eux même au sein d'un même lot de fibres comme en témoignent les clichés MEB de la Figure III.6. Des faisceaux sont déjà éclatés alors que d'autres sont très compacts. Ces constatations se retrouvent également lors de l'observation des faisceaux 10 mm en rhéo-optique (Figure III.7). Avec cette variabilité de la matière dès le début des expériences, on comprend bien qu'il est très difficile de mener des conclusions reproductibles et quantitatives sur la décohéssion des fibres de lin. Dans cette étude, seules des observations qualitatives et comparatives ont pu être menées.



**Figure III.6.** Clichés MEB des faisceaux initiaux de lin de 0,5 mm. (a) Vue d'ensemble. (b) et (c) Zoom sur plusieurs faisceaux ayant des compacités très différentes. (d) Zoom sur la couche superficielle (ciment pectidique (pectines, cires...)) qui enrobe les fibres situées à la périphérie du faisceau



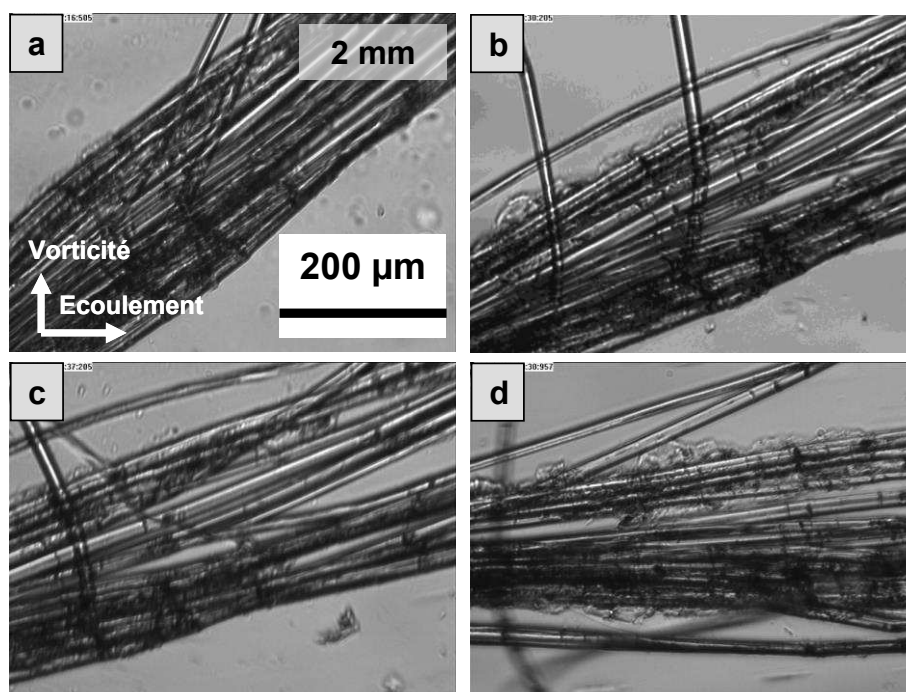


**Figure III.7.** Images rhéo-optiques de deux faisceaux de fibres de lin 10 mm (entrefer de 0,5 mm)

(a)  $\gamma = 140$  ,  $EMS = 1,1$  kWh/t; (b)  $\gamma = 75$  ,  $EMS = 0.5$  kWh/t

Avant de se fragmenter, les fibres commencent tout d'abord à se dissocier au sein des faisceaux. La décohésion des fibres de lin intervient dans une phase précédant la fragmentation, même si ces deux opérations se produisent probablement par la suite de façon simultanée. En effet, contrairement aux fibres de verre, les rapports de forme de fibres de lin ont été observés être constants au cours de plusieurs cycles d'injection. Dans ces cas, les ruptures intracellulaires (fragmentation) et intercellulaires (décohésion) se déroulent conjointement, ce qui permet aux fibres de conserver le même rapport de forme avec les diminutions simultanées de leurs longueurs et de leurs diamètres.

Pour les expériences à venir, la cellule rhéo-optique a été ajustée pour permettre un entrefer plus important de 1,9 mm qui a été le maximum atteignable. La décohésion des faisceaux de fibres de lin 2 mm s'est observée se dérouler dès la mise en cisaillement de la cellule rhéo-optique et ses premières étapes sont représentées sur la Figure III.8.



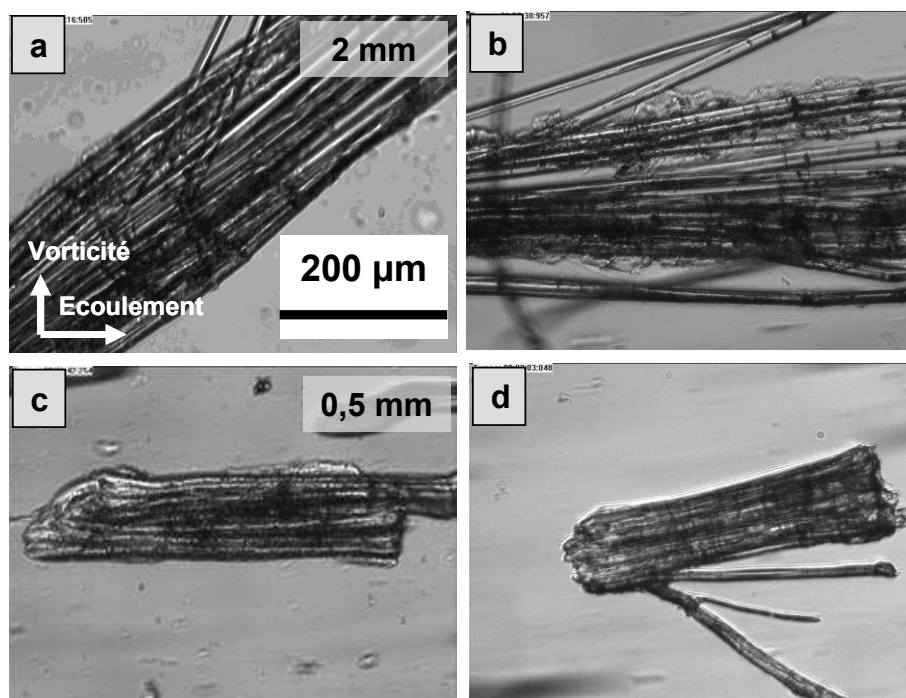
**Figure III.8.** Séquence d'images rhéo-optiques illustrant la décohésion d'un faisceau de fibres de lin 2 mm

(entrefer de 1,9 mm). (a)  $\gamma = 0.2$  ,  $EMS = 0.0002$  kWh/t; (b)  $\gamma = 110$ ,  $EMS = 0.7$  kWh/t; (c)  $\gamma = 180$ ,  $EMS = 1.3$  kWh/t; (d)  $\gamma = 970$ ,  $EMS = 10$  kWh/t



Dès une déformation cumulée de l'ordre de 110 et une énergie mécanique spécifique de 0,7 kWh/t, le faisceau commence à s'ouvrir de l'intérieur (Figure III.8b). Pour une *EMS* de 10 kWh/t et une déformation cumulée de 1000, les fibres sont déjà moins liées les unes aux autres (Figure III.8d). Pendant ces expériences, la lamelle mitoyenne apparaît très clairement à la surface des faisceaux. On l'observe se détacher progressivement pour engendrer de petites particules.

Contrairement aux faisceaux de fibres de lin 2 mm, la décohésion des faisceaux de lin plus courts de 0,5 mm n'a jamais été observée in situ. Même avec des cisaillements importants et des temps longs d'expérience ( $\gamma = 10\,140\,000$ ), les faisceaux étudiés demeurent compacts (Figure III.9).



**Figure III.9.** Images rhéo-optiques montrant la décohésion plus facile des faisceaux de lin 2 mm par rapport aux faisceaux de lin 0,5 mm (entrefer de 1,9 mm)

- (a) Lin 2 mm,  $\gamma = 0.2$ , *EMS* = 0.0002 kWh/t; (b) Lin 2 mm,  $\gamma = 970$ , *EMS* = 10 kWh/t  
(c) Lin 0,5 mm,  $\gamma = 70$ , *EMS* = 0,4 kWh/t; (d) Lin 0,5 mm,  $\gamma = 10\,140\,000$ , pas la donnée sur l'*EMS*

D'une façon générale, les faisceaux de 0,5 mm ne se fragmentent pas non plus dans la longueur. La forme de la plupart de ces faisceaux reste constante et inaltérée dans la cellule de cisaillement. Toutefois, certaines fibres unitaires cassées se retrouvent tout de même à la fin des expériences. Ces fibres se situaient probablement à l'extérieur du faisceau et se sont décollées comme celles que l'on voit sur la Figure III.9d. La configuration du faisceau sur la Figure III.9d, avec des fibres externes qui commencent à se détacher, s'est très souvent retrouvée, même pour des faisceaux de 2 mm.

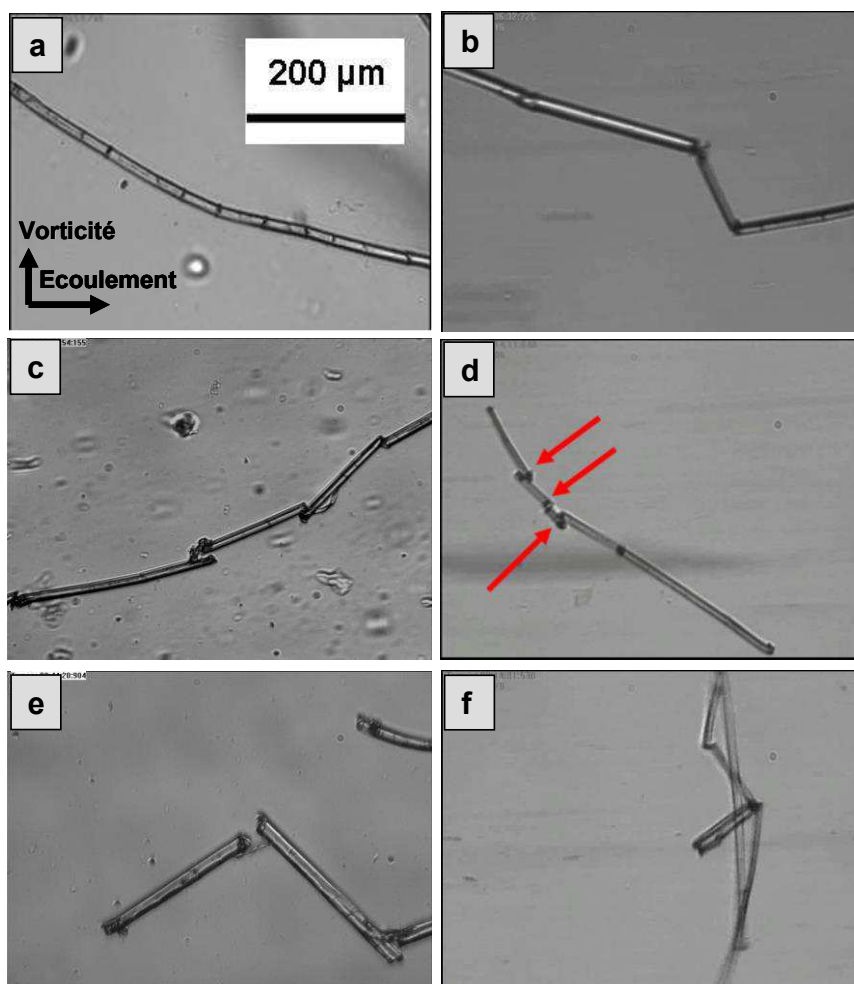
Ces constatations sont très intéressantes et dénotent un comportement très différent des fibres de lin en fonction de leur taille initiale. Si leur rapport de forme est initialement suffisamment grand, alors le transfert de charges de la matrice vers les fibres se fait de manière optimale et la contrainte maximum intrinsèque aux faisceaux est atteinte. Sous l'effet de ces forces, les fibres commencent à se dissocier et le rapport de forme de ces faisceaux plus fins augmente. Une fois que le rapport de forme dépasse une nouvelle valeur seuil, alors les fibres peuvent également se fragmenter, ce qui explique que leur casse longitudinale n'intervient qu'une fois que la rupture par décohésion ait débuté. En

revanche, pour les faisceaux de 0,5 mm, le rapport de forme initial n'est pas suffisant pour permettre une décohésion des fibres et encore moins leur fragmentation. Il sera intéressant de voir par la suite, lors du compoundage du lin avec la matrice PP si ces différences entre les fibres de lin 2 mm et 0,5 mm s'observent également et dans quelle mesure (Chapitre IV).

Au bout d'un certain temps dans l'écoulement, les faisceaux ont tendance à adopter la même position que les fibres Tencel® qui s'emmêlaient, c'est-à-dire qu'ils se positionnent perpendiculairement à l'écoulement et tournoient sur eux-mêmes. Etant donné l'entrefer d'environ 2 mm qui est cette fois quatre fois plus grand que les faisceaux de 0,5 mm, on peut penser que cette configuration n'est pas la résultante du confinement des fibres qui ne sont pas restreintes par la présence des plateaux de cisaillement trop proches.

### II.2.2 Fragmentation des fibres de lin

La fragmentation des fibres de lin a été observée sur des fibres élémentaires et la rupture s'est systématiquement déroulée au niveau d'un défaut transversal (Figure III.10b, III.10c, III.10d, III.10e).



**Figure III.10.** Images rhéo-optiques de plusieurs fibres élémentaires de lin 10 mm et 2 mm sous cisaillement, ayant subi différents taux de déformation cumulée  $\gamma$  et d'énergie mécanique spécifique EMS (entrefer de 0,5 mm). (a)  $\gamma = 80$ ,  $EMS = 0.6$  kWh/t; (b)  $\gamma = 18\,670$ ,  $EMS = 650$  kWh/t, (c)  $\gamma = 41\,550$ ,  $EMS = 1\,350$  kWh/t (d)  $\gamma = 62\,100$ ,  $EMS = 2\,050$  kWh/t; (e)  $\gamma = 59\,560$ ,  $EMS = 1870$  kWh/t ; (f)  $\gamma = 60\,020$ ,  $EMS = 1\,980$  kWh/t

Ces défauts appelés genoux sont connus pour se former lors de la croissance de la cellule. Ils résultent de la formation de dislocations au sein des couches de cellulose et ils sont révélés par des efforts de compression, notamment lors des opérations d'extraction des fibres. Ces défauts localisent les contraintes et sont supposés agir comme des sites initiateurs de la rupture des composites et faciliter le déchaussement des fibres. Ils pourraient également être responsables de la formation de micro-fissures au sein de la matrice. Lors de tests de traction in situ de fibres sous un MEB, un début de fissure a déjà été observé dans une zone entourant un genou [Baley (2004)]. Grâce à la rhéo-optique, on peut maintenant affirmer que les genoux conditionnent la rupture des fibres de lin lors de leur mélange à une matrice thermoplastique.

Lorsque les conditions de mélange deviennent sévères ( $\gamma = 62\ 100$  et  $EMS = 2\ 050$  kWh/t dans le cas présenté sur la Figure III.10d), chaque genou présent sur la fibre provoque un point de rupture.

Comme pour les fibres Tencel<sup>®</sup> et les faisceaux de lin, les fibres élémentaires ont tendance à se positionner perpendiculairement à l'écoulement après un certain temps d'expérience (Figure III.10f). Les fibres de lin paraissent toutefois plus rigides que les fibres Tencel<sup>®</sup>. Elles se courbent avec des angles pointus (Figure III.10b) contrairement aux angles arrondis que forment les fibres Tencel<sup>®</sup>. Aucun agglomérat n'a été recensé, même pour des fibres de lin initiales de 10 mm.

De même que pour les fibres Tencel<sup>®</sup>, la fragmentation des fibres élémentaires de lin n'est pas brutale. Elle résulte d'un phénomène de fatigue avec l'accumulation des contraintes et du cisaillement dans la cellule, même si elle est accélérée par la présence des genoux. Lors de la rupture, de fins filaments apparaissent et continuent à relier les fragments de fibres cassées (Figures III.10d et III.10e). Ces filaments résultent d'un pelage de la surface des fibres au niveau des points de rupture.

### **III – Synthèse des résultats et conclusions**

Le dispositif rhéo-optique contra-rotatif a permis de visualiser en direct des fibres cellulosiques sous cisaillement et de décrire qualitativement les mécanismes de leur rupture. Contrairement aux fibres de verre qui cassent de façon fragile à partir d'une certaine contrainte, la rupture des fibres cellulosiques résulte d'un phénomène de fatigue (accumulation des déformations et de l'énergie mécanique spécifique), même si un certain niveau de contraintes est nécessaire. Les fibres se déchirent et rompent progressivement après des efforts successifs de compression, de flexion et de traction. Au niveau de leur point de rupture, il se produit un pelage de leur surface.

Les mécanismes de rupture des fibres Tencel® et de lin sont toutefois différents. Les fibres Tencel® sont plus flexibles et cassent au niveau de leurs points de courbure. La position de ces zones de fragilité dépend de la résistance intrinsèque des fibres, de la cellule de cisaillement et certainement aussi de l'énergie mécanique spécifique et de la déformation cumulée. A partir d'un certain temps, les longues fibres Tencel® s'emmêlent et se positionnent perpendiculairement à l'axe d'écoulement. Contrairement aux fibres de verre et aux fibres Tencel®, les fibres de lin ne sont pas unitaires et sont reliées initialement sous forme de faisceaux d'une centaine de micromètres de diamètre. Ces faisceaux se dissocient donc et les fibres de lin cassent ainsi dans le sens de la largeur. Cette étape de décohésion se déroule en amont et conjointement à l'étape de fragmentation des fibres. Elle dépend fortement du rapport de forme initial des fibres. Ainsi grâce à la rhéo-optique, il a pu être observé que certains faisceaux de fibres de lin de 2 mm commencent à se dissocier très facilement dès la mise en cisaillement de la cellule. Ces faisceaux semblent être mis en compression à partir de leurs extrémités et s'ouvrent progressivement par leur milieu. Les faisceaux de lin plus courts 0,5 mm restent souvent au contraire très compacts malgré de grandes valeurs de déformation cumulée et d'énergie mécanique spécifique. Une autre différence par rapport aux fibres Tencel® est que les fibres élémentaires de lin ont de nombreux défauts transversaux sur toute leur longueur. La rhéo-optique permet de confirmer que ces genoux sont des points de fragilité des fibres, qui en plus d'affecter leurs propriétés ainsi que celles des composites, contrôlent également le comportement à la rupture des fibres. Lorsque les déformations cumulées et l'énergie mécanique spécifique dans la cellule dépassent un certain seuil, chaque genou devient un point de rupture. Etant donné que les fibres de lin 10 mm cassent relativement rapidement en fragments d'environ 100 µm, elles ne s'emmêlent pas en pelote comme les fibres Tencel® 8 mm. Ces fibres plus rigides sont probablement plus faciles à disperser dans une matrice.

La technique de la rhéo-optique semble prometteuse pour mieux comprendre le comportement des fibres pendant la mise en œuvre des composites (dispersion, distribution, rupture) et ainsi permettre de prédire les propriétés finales des composites. Les observations menées lors de ce chapitre seront mises en perspectives avec l'étude sur la casse des fibres pendant le compoundage dans les prochains Chapitres IV et V. Les comparaisons entre le mélangeur interne et la rhéo-optique sont seulement restées qualitatives. Les écoulements générés par ces deux procédés sont différents et la cellule de cisaillement rhéo-optique n'engendre pas d'écoulement élongationnel par exemple. De plus, comme discuté dans ce chapitre, les concentrations de fibres ne sont pas les mêmes et les entrefers sont également différents. Ainsi, comme on le verra par la suite, les fibres peuvent être soumises dans le mélangeur interne, ou dans l'extrudeuse, à des énergies mécaniques spécifiques et à des déformations cumulées plus faibles qu'en rhéo-optique et être pourtant davantage cassées.



# **CHAPITRE IV**

## **Préparation de Composites au Mélangeur Interne**

*Lors de ce chapitre, l'influence de plusieurs paramètres sur la morphologie des composites est explorée, et en particulier les paramètres de mélange. Les objectifs sont de savoir si les fibres sont bien dispersées dans la matrice et quelle est l'ampleur des dommages qu'elles subissent lors de leur mélange avec le polypropylène. Quelle est la morphologie finale des fibres et par quoi cette morphologie est-elle principalement influencée? C'est sur ce point que l'accent a été mis avec une étude approfondie de la casse des fibres. Des mélanges avec 5 %, 20 % et 40 % en masse de fibres Tencel® et de lin sont réalisés temps au mélangeur interne. Les distributions des dimensions finales des fibres dans les composites sont systématiquement mesurées.*

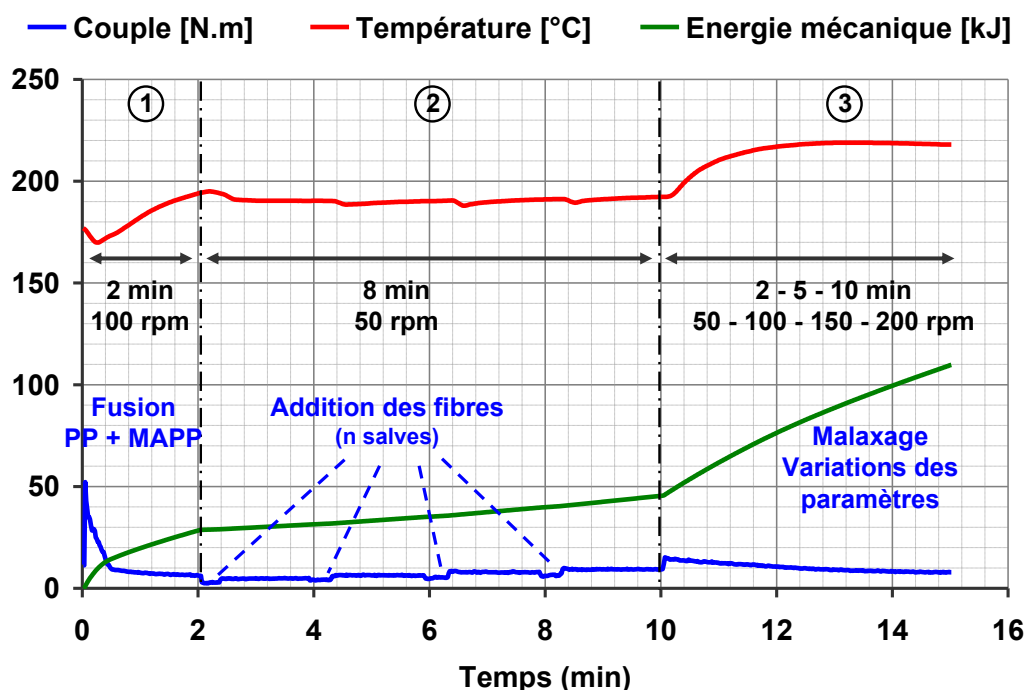
---

<b>I – PROTOCOLE POUR LA PREPARATION DES COMPOSITES .....</b>	<b>- 129 -</b>
<b>II – ETUDE PRELIMINAIRE : COMPOSITES CHARGES A 5 % EN MASSE.....</b>	<b>- 130 -</b>
II.1 PRESENTATION DES MELANGES REALISES .....	- 130 -
II.2 DISPERSION DES FIBRES .....	- 131 -
II.3 ANALYSE DES DISTRIBUTIONS DE TAILLES DES FIBRES APRES COMPOUNDAGE.....	- 133 -
<b>III – ETUDE PRINCIPALE : COMPOSITES CHARGES A 20 % ET 40 % EN MASSE.....</b>	<b>- 141 -</b>
III.1 PRESENTATION DES MELANGES REALISES .....	- 141 -
III.2 ETUDE DU COUPLE, DE LA TEMPERATURE ET DE L'ENERGIE MECANIQUE .....	- 142 -
III.3 DISPERSION DES FIBRES .....	- 145 -
III.4 ADHESION FIBRES/MATRICE.....	- 149 -
III.5 ANALYSE DES DISTRIBUTIONS DE TAILLES DES FIBRES APRES COMPOUNDAGE .....	- 151 -
III.6 PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES COMPOSITES .....	- 171 -
<b>IV – SYNTHESE DES RESULTATS ET CONCLUSIONS.....</b>	<b>- 182 -</b>

## I – Protocole pour la préparation des composites

L'ensemble des composites a été préparé à une température de consigne de 180°C au mélangeur interne Haake Rheomix 600, équipé de rotors de type « roller ». Systématiquement, 3 % en masse d'agent couplant polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA) sont ajoutés. Le taux de PP-g-MA est gardé constant quel que soit le taux de fibres ajouté. En effet, d'après l'étude bibliographique, ce taux intermédiaire de 3 % en masse est dans la bonne gamme pour optimiser au mieux les propriétés d'adhésion avec la matrice. Il peut paraître toutefois excessif lorsque le taux de fibres vaut seulement 5 % en masse. Mais, vu que notre étude ne porte pas sur l'optimisation de la compatibilité entre les fibres et le PP, il a été jugé préférable de garder ce taux constant pour simplifier les résultats. Dans une étude de Snijder et Bos (2000), le taux optimal de PP-g-MA (cas d'un grade classique homopolymère peu greffé en fonction anhydride maléique mais avec une forte masse moléculaire) a été déterminé de façon plus précise comme étant égal au taux de fibres divisé par un facteur 10.

La préparation des composites s'est décomposée en trois phases illustrées sur la Figure IV.1. Les évolutions du couple, de la température et de l'énergie mécanique lors du compoundage y sont représentées. L'énergie mécanique fournie par le moteur se déduit du produit de la vitesse de rotation  $N$  et de l'intégration du couple dans le temps :  $E = N \int \Gamma(t) dt$ . Toutefois, il sera question par la suite essentiellement de l'énergie mécanique spécifique ( $EMS$ ), qui est l'énergie mécanique ramenée à l'unité de masse de la matière.



**Figure IV.1.** Préparation des composites en 3 étapes. Evolutions du couple, de la température et de l'énergie mécanique au cours du mélange (exemple d'un composite chargé à 20 % en masse par des fibres Tencel®, ajoutées en 4 fois lors de l'étape 2)

La première phase est l'introduction d'un pré-mélange de granulés contenant le polypropylène (PP) et l'agent couplant PP-g-MA pendant deux minutes à 100 tr/min. Les granulés de PP-g-MA sont préalablement séchés à l'étuve une nuit à 80°C et conservés au dessiccateur. Les rotors doivent fournir



au départ un couple important afin de déformer et de fondre les granulés encore solides, ce qui explique le premier pic du couple (Figure IV.1). La température, quant à elle, chute d'abord d'une dizaine de degrés au contact des granulés froids pour remonter rapidement par la suite sous l'effet de l'auto-échauffement.

Ensuite, la deuxième étape du protocole débute au bout de 2 minutes une fois que le mélange est bien fondu de façon homogène. Le couple s'est stabilisé et les fibres sont alors ajoutées (après avoir été séchées 30 minutes à 105°C, sous 50 mbars, et conservées au dessiccateur). L'ajout des fibres en une seule fois a seulement été possible lorsque leur quantité était faible, autour de 2,5 g (5 % en masse). Pour des quantités plus importantes (jusqu'à 20 g pour 40 % en masse), il se forme un amas sous le piston, ce qui bloque l'insertion des fibres. Les fibres s'entassent alors dans la chambre et se dispersent très mal dans la matrice. Pour pallier ce problème, les fibres sont ajoutées progressivement, en plusieurs salves de 2,5 g sur une durée constante de 8 minutes, toutes les 2 minutes pour 20 % en masse et toutes les minutes pour 40 % en masse. Afin de préserver les dimensions des fibres durant cette deuxième étape et pour limiter la montée en température, la vitesse des rotors est alors restreinte à 50 tr/min. A cette faible vitesse, la température évolue peu et stagne autour de 190-195°C pour tous les mélanges (Figure IV.1). Le couple, quant à lui, augmente légèrement lorsque les fibres sont ajoutées mais il se stabilise très rapidement avant l'ajout suivant.

La troisième étape est la partie variable du protocole, celle où les conditions de malaxage vont changer : la vitesse des rotors est modifiée de 50 tr/min à 200 tr/min en fonction des essais alors que le temps de mélange varie de 2 à 10 minutes. Cette étape correspondrait à la zone de malaxage en procédé d'extrusion. On souhaite ainsi étudier quels sont les impacts de ces conditions de mélange sur la taille de fibres, sur la structure des composites et sur leurs propriétés. La température de consigne est maintenue constante à 180°C, mais la température de la matière augmente et ne peut pas être totalement contrôlée. Cette hausse provient des phénomènes de dissipation visqueuse sous cisaillement. Ce point sera discuté au paragraphe III.2.

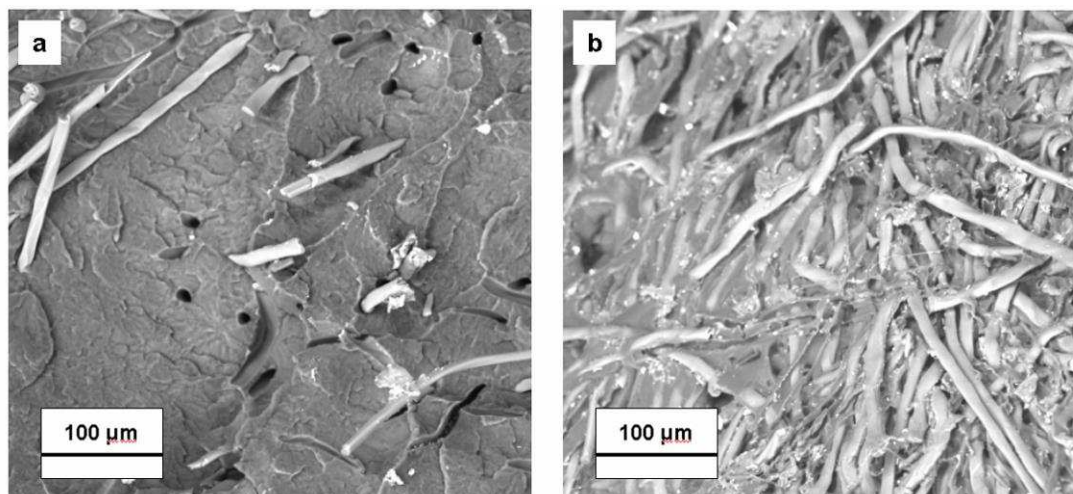
## **II – Etude préliminaire : composites chargés à 5 % en masse**

### **II.1 Présentation des mélanges réalisés**

En premier lieu, une étude des composites chargés à 5 % en masse a été menée. Les composites sont réalisés avec les fibres Tencel® de 8, 6, 2 et 0,4 mm en longueur, et les fibres de lin de 10 mm (cf CHAP II, paragraphe I.4). Le protocole de mélange suivi est le même que celui exposé précédemment mais sans la deuxième étape. En effet, la quantité de fibres à ajouter étant faible, l'ajout est réalisé en une seule fois et les paramètres de mélange sont tout de suite ajustés avec une vitesse des rotors de 150 tr/min et un temps de mélange de 5 minutes. Ces conditions sont choisies d'emblée assez agressives car la première nécessité est de réaliser un matériau homogène et de parvenir à bien disperser les fibres, même si elles sont longues au départ. Le taux de remplissage est fixé à 80 %. La température maximale atteinte dans la chambre est 206°C. L'énergie mécanique spécifique pendant le mélange est autour de 250 kWh/t, ce qui est l'ordre de grandeur atteint lors d'un procédé d'extrusion bivis [Inceoglu et *al.* (2011)].

## II.2 Dispersion des fibres

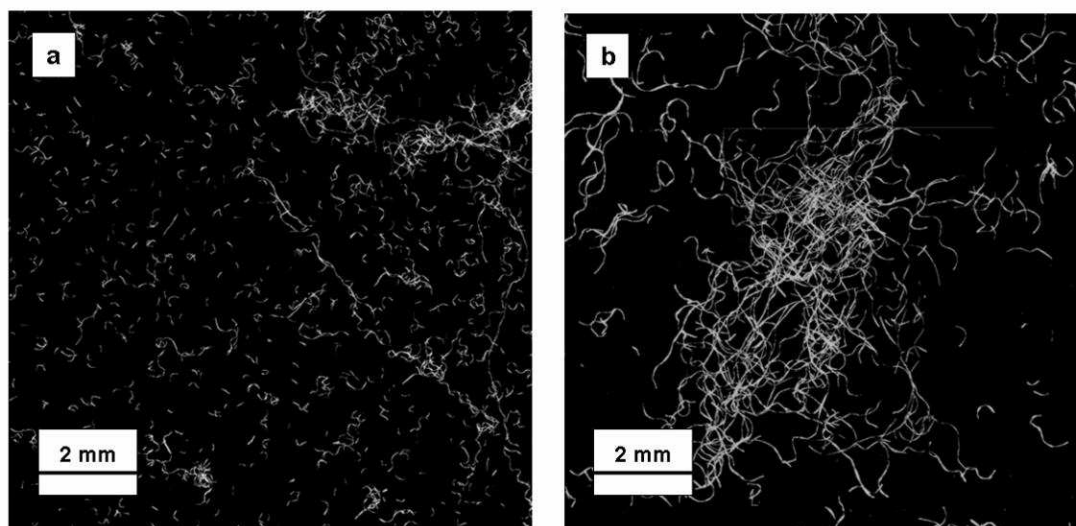
Pour réaliser un bon composite, il est crucial que les renforts soient bien dispersés et distribués dans la matrice. Ces phénomènes ont été étudiés par le biais de la microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi que par la microscopie optique et par la photographie afin d'avoir une vision plus large pour mieux apprécier la distribution des fibres. Deux clichés MEB de la fracture d'un granulé chargé par des fibres Tencel® 8 mm sont présentés sur la Figure IV.2.



**Figure IV.2.** Observations MEB du mélange PP/5 % en masse Tencel® 8 mm. Grossissement  $\times 400$

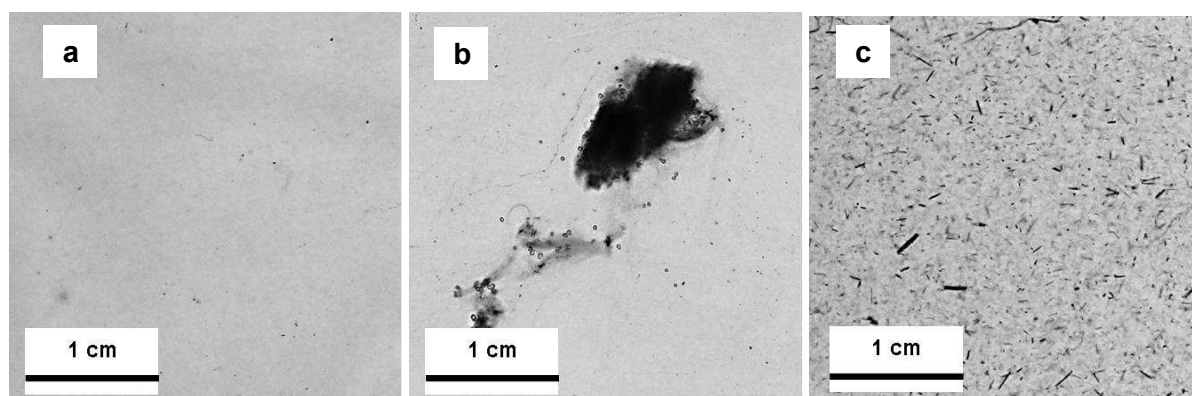
(a) Fibres dispersées dans la matrice PP. (b) Amas de fibres non dispersées dans la matrice PP

La première photo montre une adhésion plutôt faible entre le PP et les fibres malgré l'agent couplant. Les fibres ne sont pas bien enrobées par la matrice et la présence de trous circulaires indique que des fibres se sont déchaussées pendant la fracture dans l'azote liquide. La deuxième photo laisse apparaître un amas de fibres liées ensemble par de la matrice. Ces deux clichés montrent clairement que le composite n'est pas bien homogène à l'échelle micrométrique. Si l'on regarde les cartographies de la Figure IV.3, on se rend compte qu'il en est de même à l'échelle millimétrique et que l'état des fibres est très différent selon les prélèvements : à certains endroits, les fibres ont été largement coupées par le procédé (Figure IV.3a), alors que, pour d'autres zones, elles sont restées emmêlées, ce qui les a en quelque sorte protégées de la casse (Figure IV.3b). Lorsque l'on extrait les fibres Tencel® 8 mm hors du PP dans du décalin, elles demeurent très fortement enchevêtrées, ce qui rend impossible toute détermination de leur longueur. Mais étant donné que ces fibres sont extraites de la matrice, on n'observe pas à proprement parler leur état de dispersion sur la Figure IV.3. Cependant même si l'on augmente la dilution, il s'avère difficile de séparer ces agglomérats de fibres. De plus, le risque d'avoir une dilution trop importante est de ne pas avoir assez de fibres sur la cartographie pour pouvoir faire une analyse. Dans ces conditions, il n'a pas été possible de réaliser une distribution de la taille des fibres pour les composites chargés par les Tencel® 8 mm. Ces résultats rejoignent les observations rhéo-optiques exposées dans le Chapitre III. Nous n'étions alors pas parvenu à démêler une fibre Tencel® 8 mm, malgré avec une contrainte imposée de 100 MPa, de fortes déformations cumulées ( $\gamma = 44\,700$ ) et une importante énergie mécanique spécifique ( $EMS = 1\,240$  kWh/t). La rhéo-optique permettait de prédire ce comportement.



**Figure IV.3.** Cartographies des fibres Tencel® 8 mm extraites de la matrice PP et observées au microscope optique sous lumière polarisée. (a) Fibres analysables et bien dissociées les une des autres. (b) Fibres longues, emmêlées et non analysables

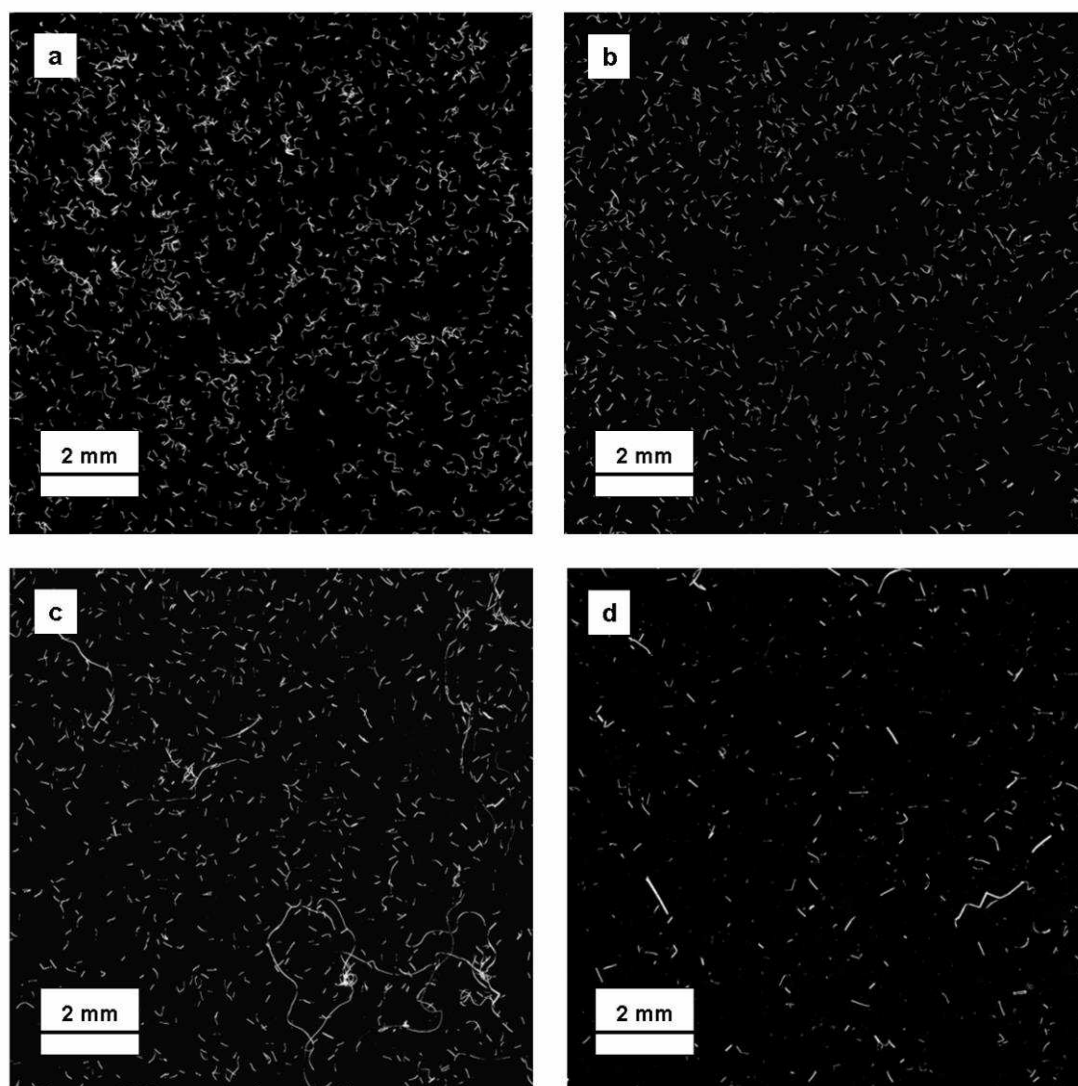
Pour les longues fibres Tencel® 8 mm, la présence d'amas dans la matrice est systématiquement observée en sortie du mélangeur interne. Pour visualiser ces amas, des plaques très fines ont été compressées et prises en photos (Figure IV.4). Les fibres Tencel® individuelles ne se visualisent pas en transparence et elles se confondent avec la matrice (Figure IV.4a). Elles ont probablement un indice de réfraction proche de polypropylène utilisé. Par contre, les amas de fibres Tencel® sont très bien visibles et un exemple d'amas de taille centimétrique pour les fibres 8 mm est présenté sur la Figure IV.4b. Au contraire, les fibres plus courtes Tencel® 2 mm et 400  $\mu\text{m}$  n'ont jamais développé d'amas, quelle que soit l'échelle d'observation. Les fibres de lin 10 mm quant à elles sont plus rigides que les fibres Tencel® et, à cette concentration faible de 5 %, aucun amas n'a été observé. De façon surprenante, ces longues fibres sont donc bien distribuées et dispersées dans la matrice (Figure IV.4c). Plus rigides, elles forment moins d'enchevêtrements et se sont cassées.



**Figure IV.4.** Photographies de plaques d'1 mm d'épaisseur des composites chargées à 5 % en masse. (a) Tencel® 2 mm. (b) Tencel® 8 mm. (c) Lin 10 mm

### II.3 Analyse des distributions de tailles des fibres après compoundage

Les cartographies des fibres extraites des composites sont présentées sur la Figure IV.5. Les conditions d'extraction sont choisies de façon à ce que les fibres soient bien définies et dispersées pour faciliter l'analyse d'image automatique. Contrairement aux composites chargés par des fibres Tencel<sup>®</sup> 8 mm, ceux avec les fibres Tencel<sup>®</sup> 6 mm présentent seulement de rares amas, et une distribution de taille a pu être réalisée sans les considérer. La Figure IV.5 montre que les fibres subissent de nombreux dommages (casse, déchirement, pelage) pendant le mélange sous l'action des forces d'élongation et de cisaillement. Les fibres Tencel<sup>®</sup> sont seulement coupées en longueur et leur diamètre demeure constant, excepté pour quelques filaments plus fins apparus suite à la fibrillation de certaines fibres. Au contraire, les faisceaux de fibres de lin 10 mm (diamètre moyen de 167  $\mu\text{m}$ ) se dissocient en fibres élémentaires avec un diamètre maximum final de 65  $\mu\text{m}$ . Cette réduction latérale sera quantifiée plus tard avec l'analyse plus précise des distributions de taille. On remarque également sur ces cartographies qu'il reste quelques fibres longues, pour celles qui étaient longues à l'origine (Tencel<sup>®</sup> 6 mm et lin 10 mm, Figures IV.5c et IV.5d).



**Figure IV.5.** Cartographies des fibres extraites de la matrice PP et observées au microscope optique sous lumière polarisée. (a) Tencel<sup>®</sup> 0,4 mm. (b) Tencel<sup>®</sup> 2 mm. (c) Tencel<sup>®</sup> 6 mm. (d) Lin 10 mm.

Les longueurs de 500 à 700 fibres par composite sont analysées automatiquement grâce au logiciel Ellix® (Microvision Instruments). Les distributions de taille des fibres sont présentées sur la Figure IV.6 et sont interprétées à l'aide des caractéristiques suivantes :

- $L_n$ , longueur moyenne en nombre: 
$$L_n = \frac{\sum_i n_i L_i}{\sum_i n_i}$$
- $L_w$ , longueur moyenne en poids: 
$$L_w = \frac{\sum_i n_i L_i^2}{\sum_i n_i L_i}$$

avec  $L_i$  la longueur de la fibre dans la classe  $i$  et  $n_i$  le nombre de fibres correspondantes

- $L_{med}$ , longueur médiane, est la longueur qui divise la fréquence de la distribution en deux
- $I$ , l'indice de polydispersité, est égal au rapport  $L_w/L_n$  et indique la largeur de la distribution

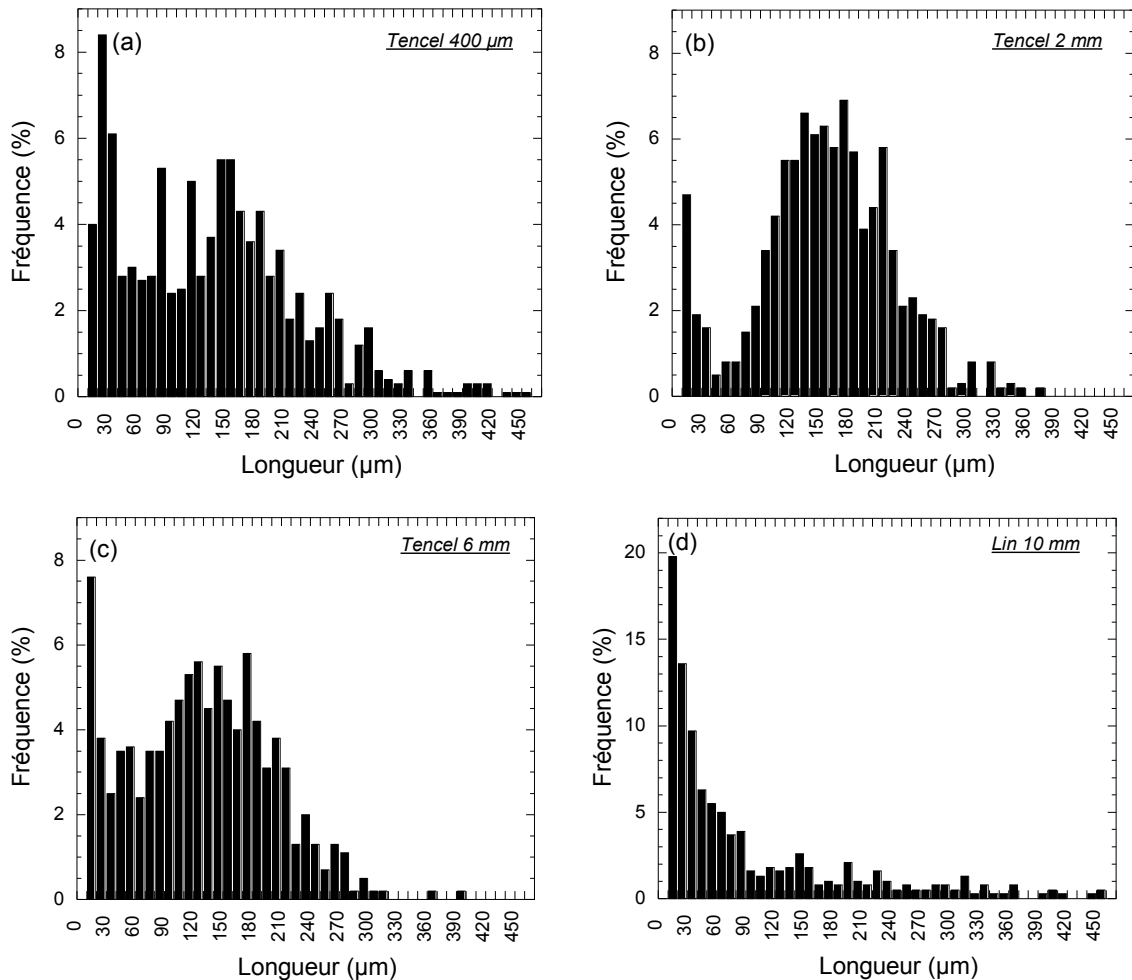


Figure IV.6. Distributions des longueurs des fibres dans les composites

Les grandeurs caractéristiques présentées ci-dessus sont données dans le Tableau IV.1. Le fait de définir une longueur moyenne en poids  $L_w$  permet de considérer davantage la petite quantité de fibres restées longues. Ces rares fibres longues, qui n'influencent pas la longueur moyenne en nombre, sont susceptibles par contre d'influencer les propriétés mécaniques des composites.

**Tableau IV.1.** Longueurs caractéristiques des fibres dans les composite et polydispersité de la distribution

Fibre	Longueur moyenne en nombre $L_n(\mu\text{m})$	Longueur moyenne en poids $L_w(\mu\text{m})$	Indice de polydispersité $I = L_w/L_n$	Longueur médiane $L_{med}(\mu\text{m})$	Longueur maximale $L_{max}^a(\mu\text{m})$
Tencel <sup>®</sup> 400 $\mu\text{m}$	140	204	1,5	133	753
Tencel <sup>®</sup> 2 mm	164	189	1,2	163	380
Tencel <sup>®</sup> 6 mm	173	961	5,6	129	3789
Lin 10 mm	96	303	2,9	43	1815

<sup>a</sup> Les longueurs maximales ne sont pas montrées sur les histogrammes de distribution de tailles

Toutes les fibres Tencel<sup>®</sup> ont une distribution bimodale similaire (Figures IV.6a, b, c). Une première population consiste en de petites fibres dont la longueur est inférieure à 50  $\mu\text{m}$ , alors que la deuxième population présente des fibres de  $150 \pm 100 \mu\text{m}$ . Si l'on considère  $L_n$ , cette longueur augmente légèrement avec la longueur initiale des fibres Tencel<sup>®</sup>, puisqu'elle s'étend de 140  $\mu\text{m}$  à 173  $\mu\text{m}$  pour les fibres Tencel<sup>®</sup> initiales de 400  $\mu\text{m}$  et 6 mm, respectivement. Cependant, si l'on considère une erreur expérimentale autour de 10 % pour la détermination de la taille des fibres, on peut conclure que la taille initiale des fibres n'a pratiquement pas d'influence sur la taille finale. Cette absence d'influence provient sûrement des conditions sévères de compoundage. Dans ces conditions de mélange, les fibres Tencel<sup>®</sup> 400  $\mu\text{m}$ , 2 mm et 6 mm sont réduites à une même valeur finale  $L_n$  qui dépend probablement des propriétés intrinsèques de la fibre. L'influence de la longueur initiale va de nouveau être étudiée dans le paragraphe III.3.5.2 de ce chapitre, pour d'autres conditions de compoundage et pour un taux de fibres plus important.

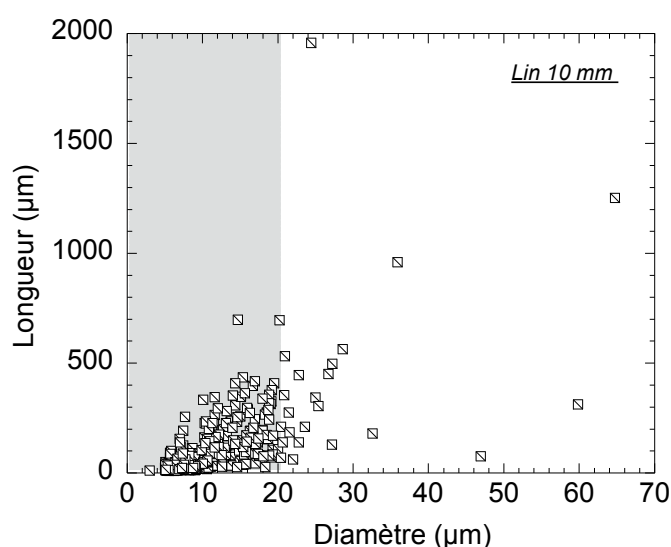
Pour les fibres de lin, la distribution des longueurs est assez différente de celles des Tencel<sup>®</sup> (Figure IV.6d). 20 % de petites particules inférieures à 20  $\mu\text{m}$  sont présentes sur la cartographie et la plupart des fibres ont une longueur inférieure à 100  $\mu\text{m}$ , avec une longueur moyenne en nombre de 96  $\mu\text{m}$  et une longueur médiane de 43  $\mu\text{m}$ . Le Moigne et al. (2012) ont également observé une très forte proportion de particules inférieures à 40  $\mu\text{m}$  pour des fibres de lin et de sisal dans une matrice PP. Ces particules proviennent vraisemblablement de phénomènes de frictions qui provoquent l'érosion et la décohésion des fibres d'un faisceau. On peut supposer que la lamelle mitoyenne se retrouve en totalité dans ces fragments. D'ailleurs, en rhéo-optique, ce ciment pectidique avait été observé se détacher de la surface des faisceaux sous l'effet du cisaillement.

Pour mieux pouvoir comparer et illustrer les différentes casses entre les fibres, un taux de casse  $R_l$  est considéré. Il est défini comme le rapport entre la longueur initiale et la longueur finale en nombre des fibres (Tableau IV.2). Il permet de constater que les fibres de lin sont réduites de plus de cent fois leur longueur initiale.

**Tableau IV.2.** Rapports de forme et taux de casse des fibres dans les composites

Fibre	Rapport de forme initial $L/D$	Rapport de forme final $L/D$	Taux de casse en longueur $R_1 = L_{initial}/L_n$	Taux de casse en rapport de forme $R_2 = (L/D)_{initial} / (L/D)_{final}$
Tencel® 400 $\mu\text{m}$	40	11	3	4
Tencel® 2 mm	180	14	13	13
Tencel® 6 mm	542	16	35	34
Lin 10 mm	11-165	9	105	1-18

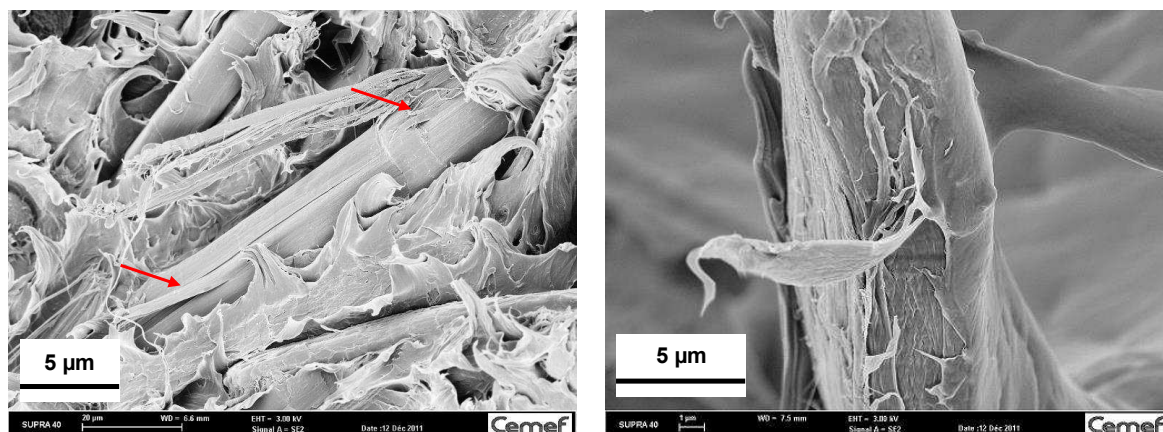
Les fibres de lin ont également un comportement différent des fibres Tencel® pour ce qui concerne la casse latérale. Les faisceaux de lin se dissocient au cours du compoundage (décohésion) et le diamètre des fibres ne demeure pas constant. Les longueurs des fibres de lin en fonction de leurs diamètres sont représentées sur la Figure IV.7.



**Figure IV.7.** Relation entre la longueur et le diamètre des fibres de lin après compoundage. La zone grisée correspond aux fibres élémentaires de lin (diamètre compris entre 5 et 20  $\mu\text{m}$ )

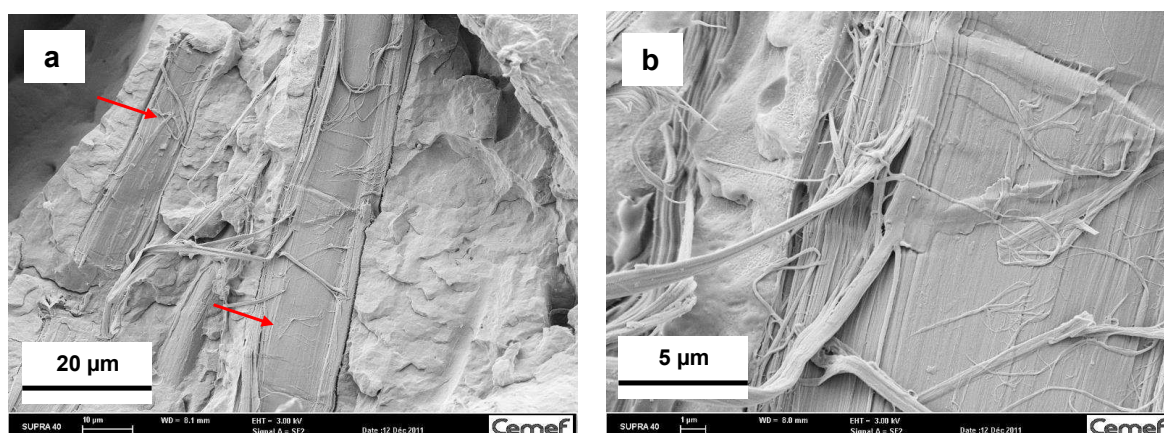
Comme déjà mentionné auparavant, le diamètre maximum est de 65  $\mu\text{m}$  alors que ces fibres avaient un diamètre moyen de 167  $\mu\text{m}$  à l'origine. 48 % des fibres ont un diamètre final compris entre 5 et 10  $\mu\text{m}$  et 45 % ont un diamètre final situé entre 10 et 20  $\mu\text{m}$ . Ces valeurs semblent faibles en comparaison du diamètre moyen caractéristique des fibres élémentaires de lin, généralement compris entre 10 et 20  $\mu\text{m}$ . Certaines fibres sont plus fines que les fibres unitaires car un déchirement des parois cellulaires a pu parfois se produire, comme cela a été observé en rhéo-optique et décrit dans chapitre III (fibrillation ou pelage). Les clichés MEB de la Figure IV.8 (rupture à l'azote d'un composite chargé avec des fibres de lin) témoignent également du décollement possible de la paroi externe au cours du compoundage. Lors de l'observation microscopique des fibres après extraction de la matrice, de très fins filaments étaient d'ailleurs apparents.





**Figure IV.8.** Images MEB de fibres de lin dans la matrice. Effet de pelage des fibres provoqué par le compoundage

De plus, certaines fibres présentent une forme aplatie, ce qui complique encore plus l'estimation de leurs diamètres. Après de nouvelles observations MEB de fibres de lin dans un composite, on se rend compte que des fibres sont totalement fendues dans le sens de la longueur, ce qui contribue à leur conférer une forme plus aplatie (Figure IV.9).



**Figure IV.9.** Images MEB de fibres de lin fendues dans la matrice. (a) Présence de deux fibres fendues sur leur longueur. (b) Zoom sur l'image de gauche et mise en évidence de la structure fibrillaire des fibres

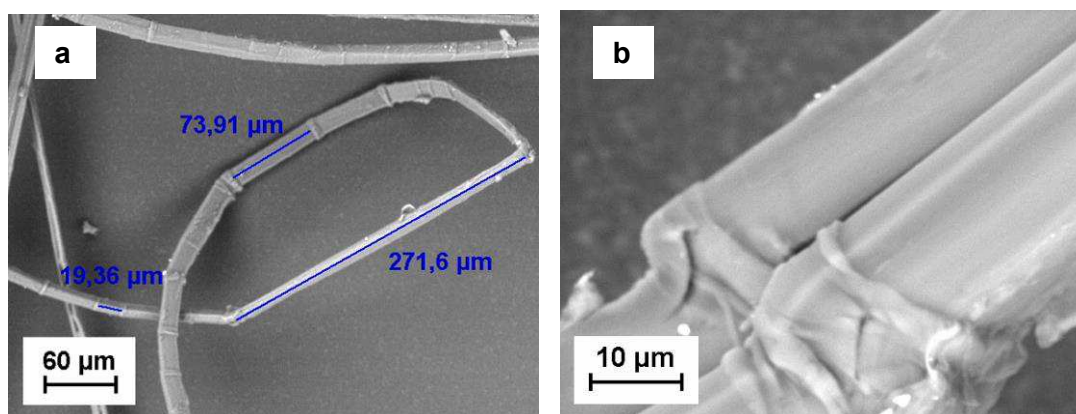
Une autre constatation est que la majorité des faisceaux de fibres s'est dissociée en fibres élémentaires, ce qui n'est pas toujours le cas dans la littérature [Le Duigou et *al.* (2008)]. Cela signifie que les conditions de mélange sont sévères. Une déformation cumulée de 30 000 unités et une énergie mécanique spécifique de 250 kWh/t au mélangeur interne permettent donc de séparer facilement les faisceaux de fibres de lin 10 mm en fibres élémentaires. Mais en contrepartie, les fibres de lin se sont aussi très largement cassées dans le sens de la longueur ce qui n'est pas le but recherché.

Si l'on définit un deuxième taux de casse  $R_2$  comme étant le rapport entre le rapport de forme initial et le rapport de forme final moyen  $L/D$ ,  $R_2$  est cette fois moins important pour le lin que pour les Tencel® 6 mm : la casse transversale des fibres de lin leur permet de garder un rapport de forme satisfaisant, autour de 9, malgré leur courte longueur (Tableau IV.2). Les distributions peuvent également être caractérisées par l'indice de polydispersité  $I$ . L'analyse de cet indice permet de



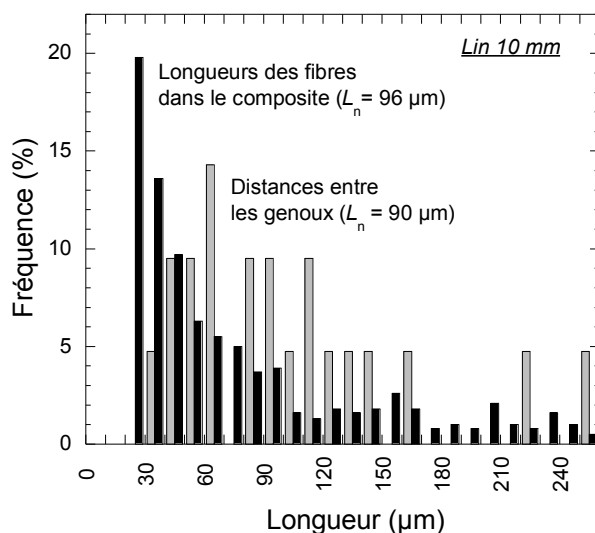
conclure que les distributions de tailles sont plus larges pour les fibres initialement plus longues, ce qui paraît logique.  $I$  vaut respectivement 5,6 et 2,9 pour les fibres Tencel® 6 mm et les fibres de lin 10 mm et leurs longueurs maximales sont respectivement égales à 3789  $\mu\text{m}$  et 1815  $\mu\text{m}$ . De même, ces deux types de fibre possèdent des longueurs moyennes en poids plus importantes et  $L_w$  atteint même 961  $\mu\text{m}$  pour les Tencel® 6 mm.

Ces analyses montrent donc qu'il existe des différences dans les mécanismes de casse entre les fibres Tencel® et les fibres de lin et cela rejoint les observations rhéo-optiques. Les fibres Tencel® cassent par fatigue à des points où la fibre se courbe. Ces points semblent être conditionnés par la structure de la fibre et ne dépendent pas (ou alors très peu) de la longueur initiale des fibres, pour des conditions sévères de compoundage. Les fibres de lin présentent des défauts transversaux appelés genoux ou dislocations (Figures IV.10a et b) qui sont répartis de façon hétérogène sur la longueur de la fibre (Figure IV.10a). En tant que points de faiblesse de la fibre, les genoux sont supposés jouer un rôle important dans la localisation de la rupture et dans la résistance mécanique. Il a été vérifié par rhéo-optique que ces défauts sont effectivement les zones de fragilité où s'initie la rupture des fibres (Chapitre III).



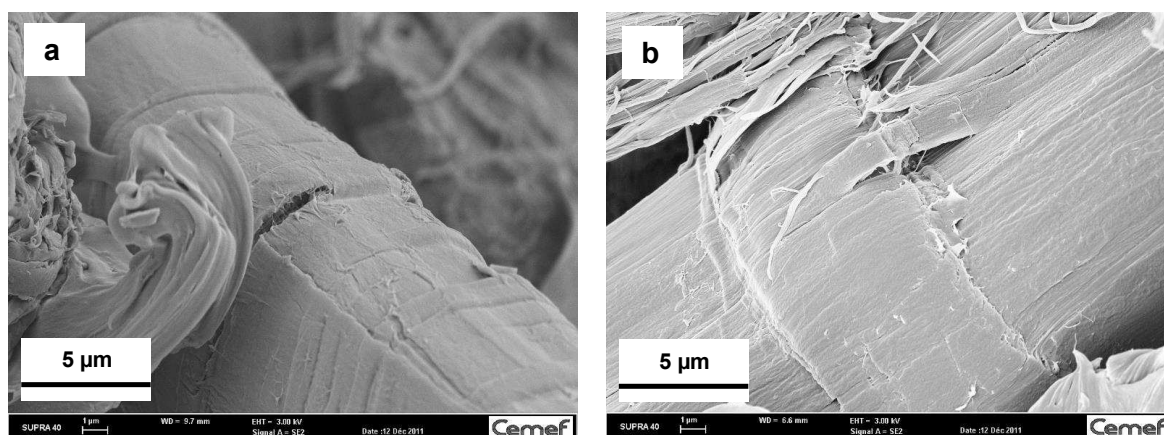
**Figure IV.10.** Images MEB des défauts transversaux des fibres de lin. (a) Répartition non homogène des genoux (plus ou moins marqués) le long d'une fibre de lin. (b) Zoom sur la morphologie d'un genou

Un parallèle entre la distribution des distances entre ces défauts et la longueur moyenne des fibres dans le composite après compoundage est présenté sur la Figure IV.11. Ces deux distributions sont plutôt en adéquation, excepté pour les petites particules inférieures à 20  $\mu\text{m}$ . En rhéo-optique, il a été observé que les fibres de lin se rompent par déchirement progressif et que de petites particules apparaissent au niveau de cette déchirure. La distance moyenne entre les défauts des fibres de lin 10 mm a été mesurée sur des clichés MEB comme se trouvant aux alentours de 90  $\mu\text{m}$ . Cette valeur correspond à la longueur moyenne en nombre de 96  $\mu\text{m}$  déterminée pour les fragments de lin restant dans les compounds. Cela confirme de nouveau les expériences rhéo-optiques : lorsque les conditions de mélange sont sévères, chaque genou devient un point de rupture.

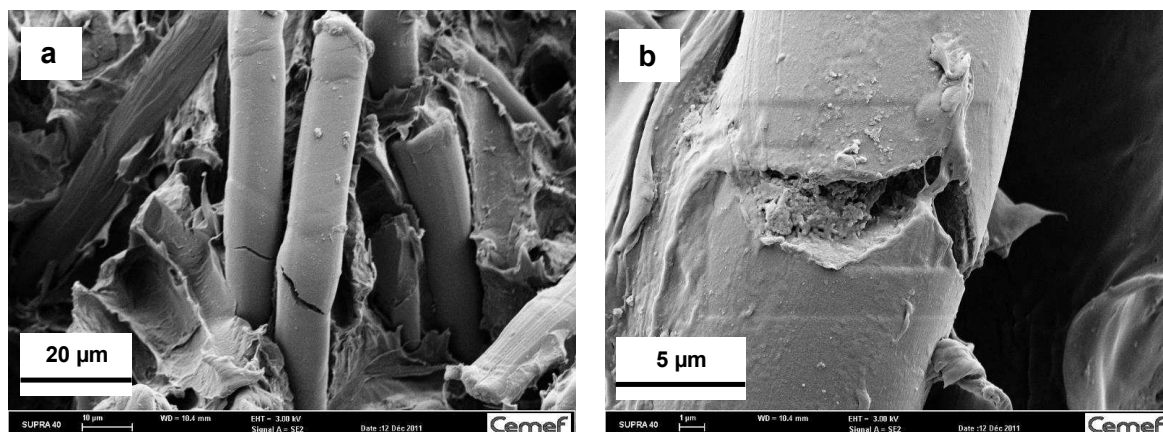


**Figure IV.11.** Comparaison entre la distribution des longueurs des fibres dans le composite (les barres noires sont les mêmes données que sur la Figure IV.6 d) et la distance entre les défauts des fibres de lin (barres grises)

Des images MEB avec un très fort grossissement sur les fibres de lin dans les composites sont présentées sur la Figure IV.12. L'initiation d'une rupture longeant l'extrémité d'un genou s'observe sur la Figure IV.12a. Un décollement de la paroi externe, perpendiculairement au genou cette fois, se retrouve sur la Figure IV.12b. Ces observations confirment là encore que le compoundage endommage les fibres au niveau des genoux. Des fissures similaires à celles de la Figure IV.12a ont déjà été observées se propager lors d'un test de traction d'une fibre unitaire sous MEB [Baley et *al.* (2004)]. Les fibres Tencel<sup>®</sup> quant à elles ne présentent pas de genoux mais elles subissent pourtant de très forts dommages lors du compoundage, au même titre que les fibres de lin. Les clichés MEB de la Figure IV.13 montrent cette fois le développement de fissures transversales sur des fibres Tencel<sup>®</sup>.



**Figure IV.12.** Images MEB de fibres de lin endommagées dans un composite. (a) Formation d'une fissure parallèle au genou. (b) Décollement de la paroi externe, perpendiculairement au genou



**Figure IV.13.** Images MEB de fibres Tencel® endommagées dans un composite.

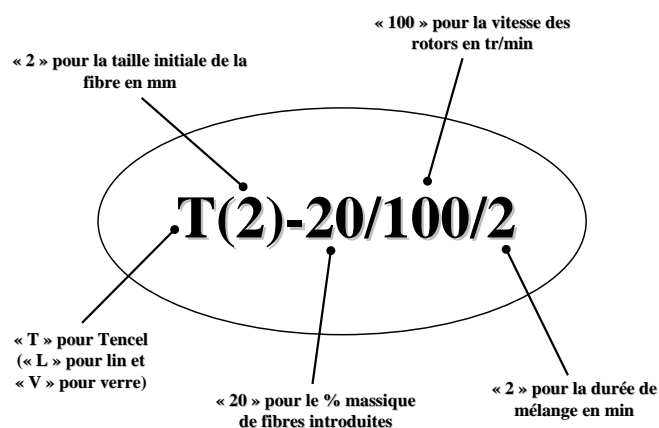
(a) Formation de fissures transversales. (b) Zoom sur l'une de ces fissures

En conclusion de cette partie, il peut être souligné que les fibres Tencel® et les fibres de lin cassent différemment, et que leur distribution de tailles n'a pas le même aspect. Les fibres de lin se fragmentent davantage en petites particules, probablement à cause de leur structure interne plus complexe. Les fibres Tencel® atteignent une longueur moyenne en nombre  $L_n$  autour de 150 μm, alors que les fibres de lin ont une  $L_n$  autour de 100 μm, ce qui correspond à la distance moyenne entre les genoux présents sur la fibre. De plus, les fibres de lin 10 mm cassent latéralement et tous les faisceaux de fibres se dissocient en fibres unitaires (décohésion), ce qui leur permet de conserver un rapport de forme correct, autour de 9. Certaines fibres élémentaires de lin subissent également un effet de pelage qui diminue encore leur diamètre mais génère en contrepartie de fins fragments. Le rapport de forme demeure cependant supérieur pour les fibres de Tencel®, avec des valeurs autour de 11-16. Une autre conclusion de cette étude préalable est que la taille initiale des Tencel® ne semble pas avoir une importance prépondérante dans le conditionnement de la longueur finale en nombre  $L_n$ , même si cela joue sur la longueur moyenne en poids  $L_w$ . Mais nous ne savons pas encore dans quelle mesure ces grandeurs caractéristiques sont influencées par les conditions de compoundage et comment elles influencent les propriétés mécaniques. Vu les problèmes rencontrés pour disperser les longues fibres, même à des faibles taux de charge de 5 % en masse, et vu le manque de doseur adéquat pour l'extrusion envisagée par la suite, il est décidé de continuer l'étude avec des fibres courtes initialement inférieures à 2 mm.

### III – Etude principale : composites chargés à 20 % et 40 % en masse

#### III.1 Présentation des mélanges réalisés

Suite à l'étude préalable, les mélanges effectués pour une étude systématique sont réalisés avec des fibres courtes de lin et Tencel® à 2 (lin et Tencel®), 0,5 (lin) et 0,4 (Tencel®) mm. A des fins de comparaison, des fibres courtes de verre (3,4 mm) sont également testées. Afin de faciliter la compréhension, la nomenclature présentée sur la Figure IV.14 a été adoptée. Lorsque l'on parle de vitesse de rotation ou de temps de mélange, cela désigne ceux paramétrés pendant la troisième étape variable du protocole. L'ensemble des mélanges réalisés est répertorié dans les Tableaux IV.3 (fibres Tencel®), IV.4 (fibres de lin) et IV.5 (fibres de verre). Le mélange T(2)-40/100/5 réalisé à partir de 40 % de fibres Tencel® 2 mm a également été effectué sans agent couplant.



**Figure IV.14.** Nomenclature utilisée pour désigner les mélanges. Cas d'un mélange réalisé avec 20 % en masse de fibres Tencel® 2 mm, à une vitesse de rotation de 100 tr/min pendant 2 minutes (dernière étape de mélange)

**Tableau IV.3.** Mélanges réalisés avec les fibres Tencel®

		Temps de mélange final [min]			
Fibre		2	5	10	
Tencel®	2 mm			T(2)-20/50/10	50
		T(2)-20/100/2 T(2)-40/100/2	T(2)-20/100/5 T(2)-40/100/5	T(2)-20/100/10	100
		T(2)-20/150/2 T(2)-40/150/2	T(2)-20/150/5 T(2)-40/150/5	T(2)-20/150/10	150
	0,4 mm	T(0,4)-20/100/2 T(0,4)-40/100/2	T(0,4)-20/100/5		100
			T(0,4)-20/150/5 T(0,4)-40/150/5	T(0,4)-20/150/10 T(0,4)-40/150/10	150
			T(0,4)-20/200/5		200

Tableau IV.4. Mélanges réalisés avec les fibres de lin

		Temps de mélange final [min]				
Fibre		2	5	10		
Lin	2 mm			L(2)-20/50/10	50	Vitesse des rotors [rpm]
		L(2)-20/100/2	L(2)-40/100/5		100	
		L(2)-20/150/2	L(2)-5/150/5 L(2)-20/150/5 L(2)-40/150/5		150	
	0,5 mm	L(0,5)-20/100/2	L(0,5)-20/100/5 L(0,5)-40/100/5		100	
				L(0,5)-20/150/10	150	

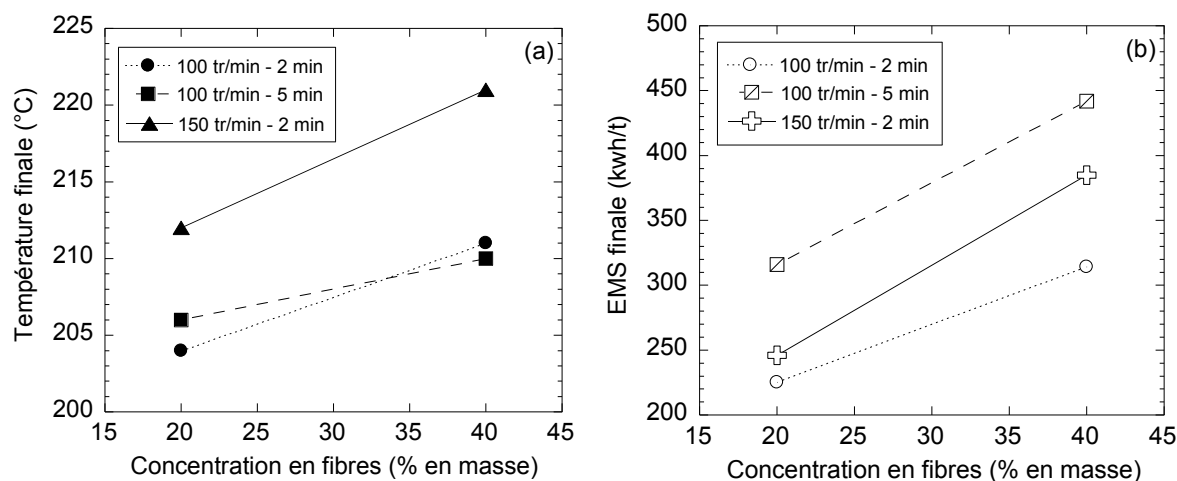
Tableau IV.5. Mélanges réalisés avec les fibres de verre

		Temps de mélange final [min]				
Fibre		2	5	10		
Verre	3,4 mm			V(3,4)-20/50/10	50	Vitesse des rotors [rpm]
			V(3,4)-5/100/5 V(3,4)-20/100/5 V(3,4)-40/100/5		100	
			V(3,4)-20/150/5 V(3,4)-40/150/5		150	

### III.2 Etude du couple, de la température et de l'énergie mécanique

Comme expliqué dans la partie I et illustré sur la Figure IV.1, les paramètres couple, température et énergie mécanique spécifique (*EMS*) évoluent au cours du mélange du PP avec les fibres. L'intérêt de cette partie est de mieux comprendre comment ces paramètres se modifient et ce qui les influence.

Les évolutions de la température et de l'*EMS* finales avec la concentration en fibres sont représentées sur la Figure IV.15. Il apparaît clairement que ces paramètres augmentent avec le taux de fibres ajouté. La température monte au cours du mélange suite à la capacité d'auto-échauffement que possèdent les polymères visqueux. Cette augmentation est provoquée par les contraintes de cisaillement imposées à la matière par la rotation des rotors et aussi par la hausse de la viscosité avec l'ajout des fibres. L'augmentation de la température est donc plus importante pour un taux de fibres et pour une vitesse de rotation plus élevés (Figure IV.15a).

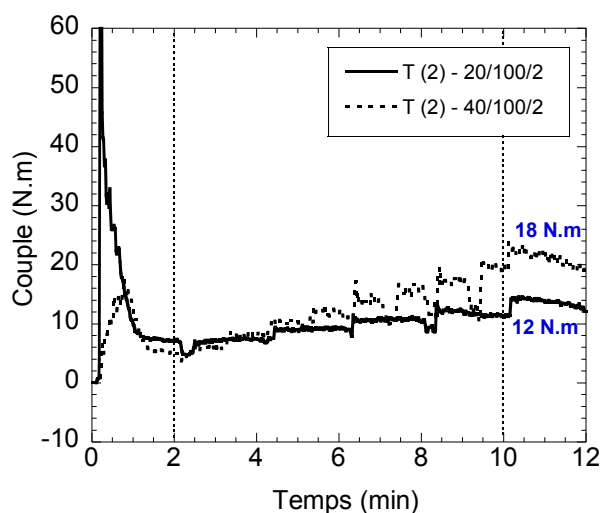


**Figure IV.15.** (a) Evolution de la température finale avec la concentration en fibres Tencel® 2 mm pour différentes vitesses de rotation et temps de mélange. (b) Evolution de l'énergie mécanique spécifique finale avec la concentration en fibres Tencel® 2 mm pour différentes vitesses de rotation et temps de mélange

Ces hausses de température sont équivalentes quel que soit le type de fibre, lin ou Tencel®. La température se stabilise très rapidement en moins de deux minutes dans la troisième étape variable du protocole. Son augmentation ne dépend donc pas du temps de mélange. Les températures finales se situent entre 200°C et 220°C pour tous les mélanges. La température maximale de 220°C est atteinte pour les mélanges chargés à 40 % et réalisés à 150 tr/min. Cette température finale de 220°C se retrouve aussi pour le seul mélange préparé à 200 tr/min et chargé à 20 % (T(0,4)-20/200/5). Dans le cas le plus extrême de mélange, les fibres ont donc subi un traitement thermique de 8 minutes à 195°C et de 10 minutes à 220°C (T(0,4)-40/150/10).

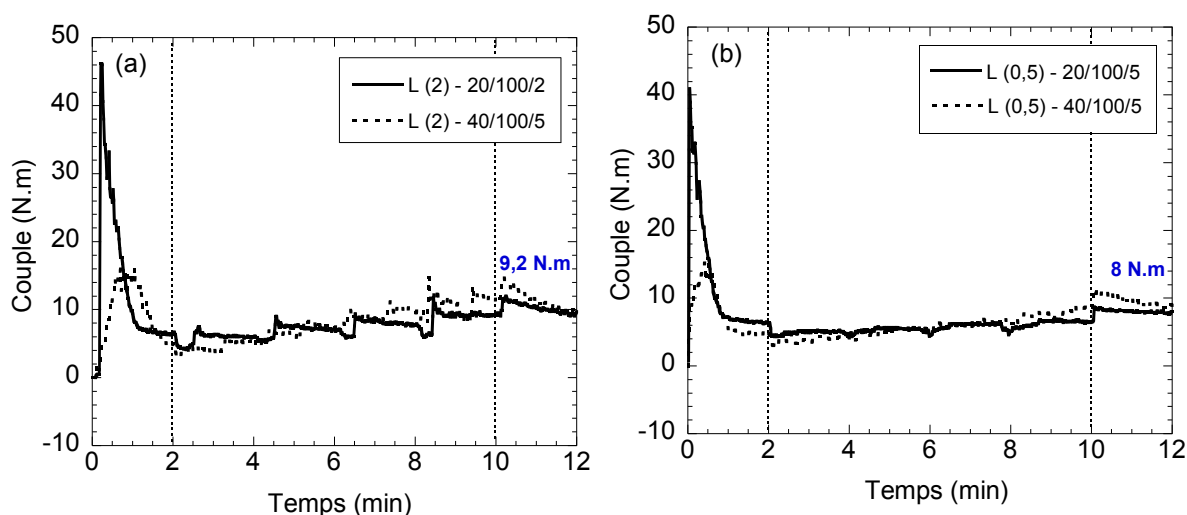
L'EMS finale augmente avec le taux de fibres et avec la vitesse des rotors pour les mêmes raisons qu'expliquées précédemment pour la température. Par contre, elle augmente aussi linéairement avec le temps de mélange lorsque le couple est stabilisé (Figure IV.15b). Les EMS obtenues pour tous les mélanges sont résumées dans l'Annexe 1.

Une analyse de l'évolution du couple pour différents mélanges est maintenant présentée. Il a été observé que la valeur du couple final est équivalente, quelle que soit la taille initiale des fibres Tencel® ajoutées. Par contre, comme on le voit sur la Figure IV.16, le couple final est plus important pour un taux de fibre plus élevé puisqu'il vaut 18 N.m pour 40 % de fibres Tencel® et 12 N.m pour 20 %. Cela s'explique par une augmentation significative de la viscosité pour un taux de 40 %.

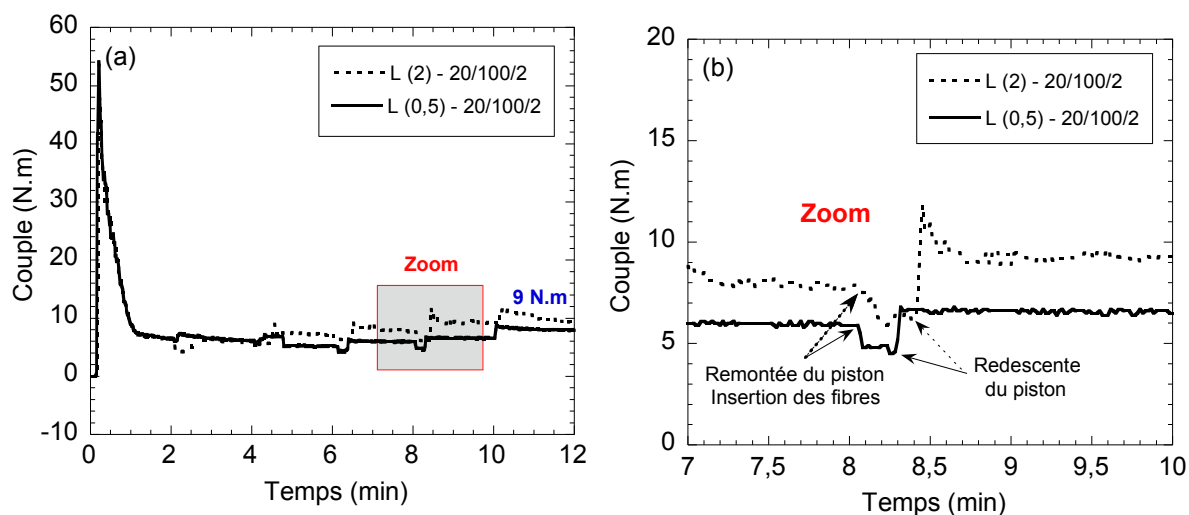


**Figure IV.16.** Influence de la concentration en fibres Tencel® sur l'évolution du couple et sa valeur finale

Les tendances ne sont pas les mêmes pour le lin que pour les fibres Tencel®. Comme on le voit sur la Figure IV.17, le couple final pour le lin est similaire quel que soit le taux de fibres ajouté, ce qui semble signifier qu'il n'y a pas un fort changement dans la viscosité des composites entre ces deux concentrations. En revanche, l'évolution du couple est légèrement différente cette fois en fonction de la taille initiale des fibres de lin. En effet, l'ajout de fibres plus longues (2 mm) provoque une augmentation plus importante du couple comme on l'observe sur la Figure IV.18. Pourtant, à la fin, le couple se stabilise et sa valeur finale est dans la même gamme pour les fibres 0,5 mm et 2 mm (Figure IV.18a). Ce phénomène est répétable et s'est déroulé pour tous les mélanges réalisés avec les fibres 0,5 et 2 mm. Cela dénote un comportement différent dans le mélangeur interne entre les fibres Tencel® et les fibres de lin. Ces comportements seront explicités plus tard avec l'interprétation des résultats dans l'analyse des dimensions finales des fibres et dans l'étude des propriétés rhéologiques à la fin de ce Chapitre.



**Figure IV.17.** Influence de la concentration en fibres de lin sur l'évolution du couple et sa valeur finale. (a) Fibres de lin 2 mm. (b) Fibres de lin 0,5 mm.



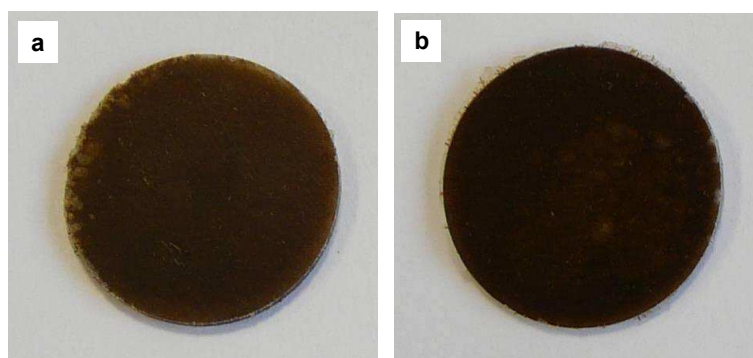
**Figure IV.18.** Influence de la longueur initiale des fibres de lin sur l'évolution du couple et sa valeur finale.

(a) Vue globale de l'expérience. (b) Zoom de la zone encadrée

### III.3 Dispersion des fibres

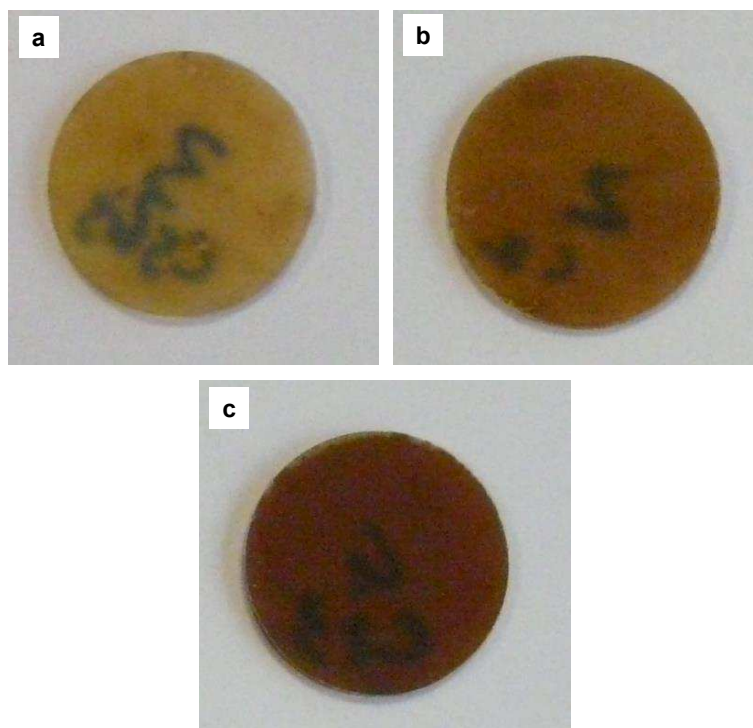
De même que lors de l'étude des composites chargés à 5 %, la dispersion et la distribution des fibres ont ici été appréhendées qualitativement par le biais de la microscopie optique et de la microscopie électronique à balayage. A l'œil nu, tous les composites ont une apparence homogène et ne présentent pas d'amas. De même, les fibres extraites observées par microscopie optique ne sont jamais très enchevêtrées, comme c'était le cas pour les fibres Tencel® 8 mm.

Pour ce qui est de l'aspect visuel des composites, les mélanges à base de lin ont une couleur qui oscille entre le marron clair pour 20 % et le marron foncé pour 40 % (Figure IV.19). Leur couleur est relativement homogène pour tous les compounds issus de conditions de mélanges différentes. En revanche, pour les fibres Tencel®, la couleur est nettement plus tributaire de la sévérité du mélange (Figure IV.20). Une plaque très fine d'1 mm d'épaisseur d'un composite 20 % fibres de lin 2 mm est en photographie sur la Figure IV.21. Comme pour l'étude à 5 %, les fibres de lin sont distribuées de façon homogène sur toute la surface de la plaque.

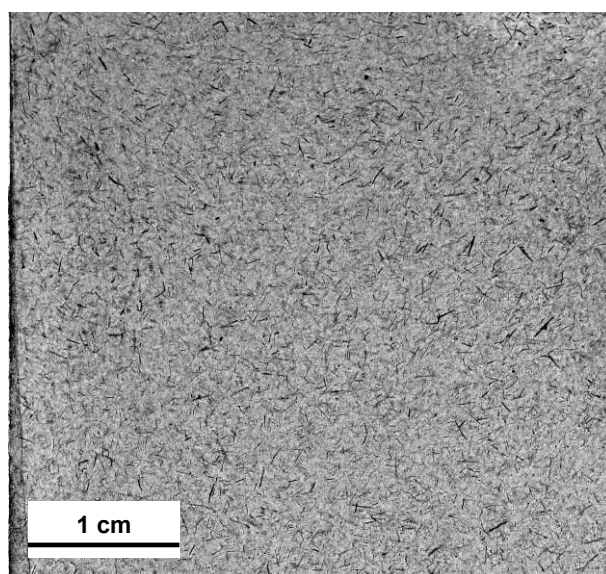


**Figure IV.19.** Photographies des composites fibres de lin préparés à 100 tr/min pendant 5 minutes (disques de diamètre 25 mm pour 1,5 mm d'épaisseur). (a) Composite 20 % lin. (b) Composite 40 % lin



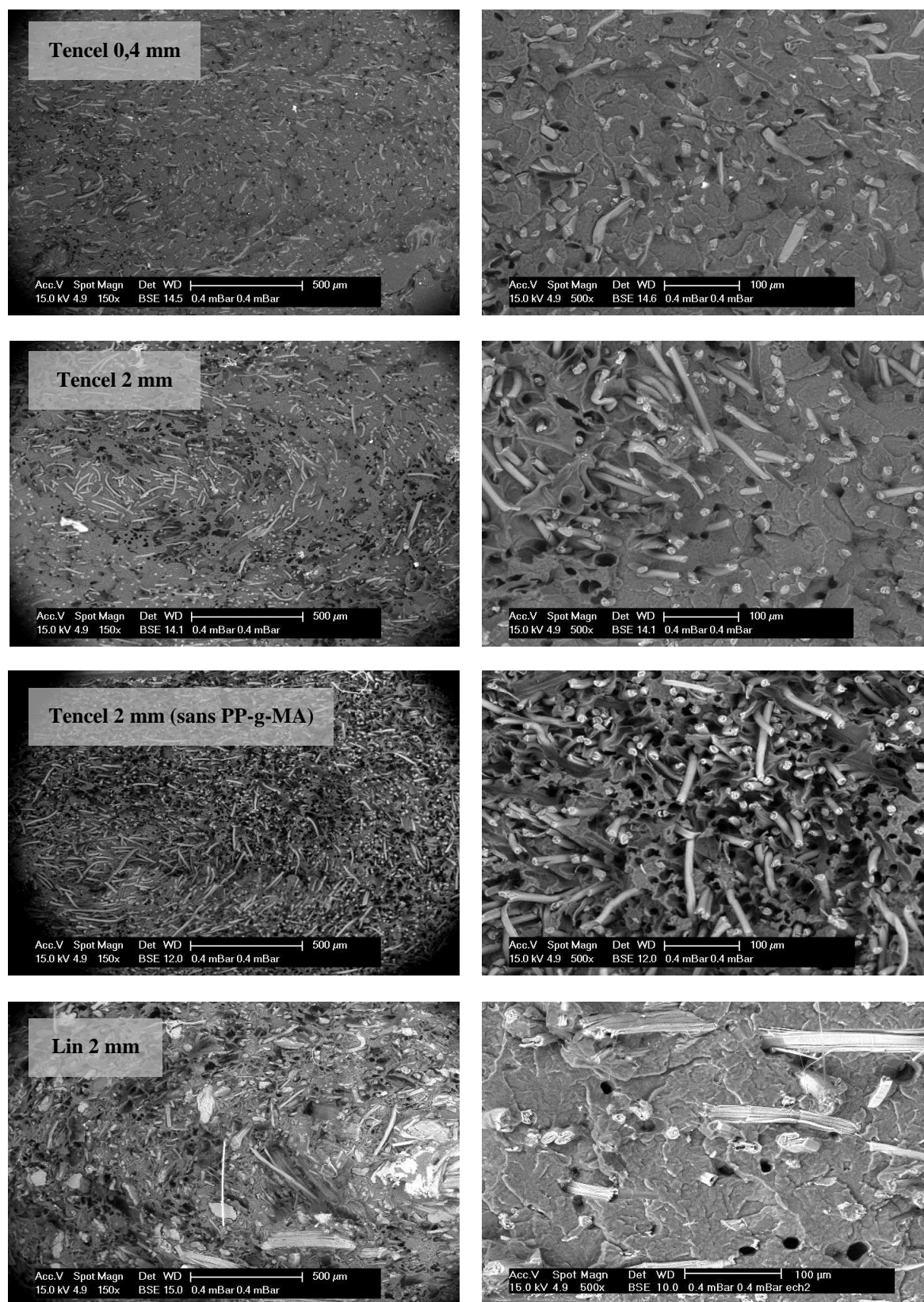


**Figure IV.20.** Photographies des composites fibres Tencel® 20 % pour différentes conditions de mélange (disques de diamètre 25 mm pour 1,5 mm d'épaisseur). (a) 100 tr/min pendant 2 minutes. (b) 150 tr/min pendant 2 minutes. (c) 150 tr/min pendant 10 minutes



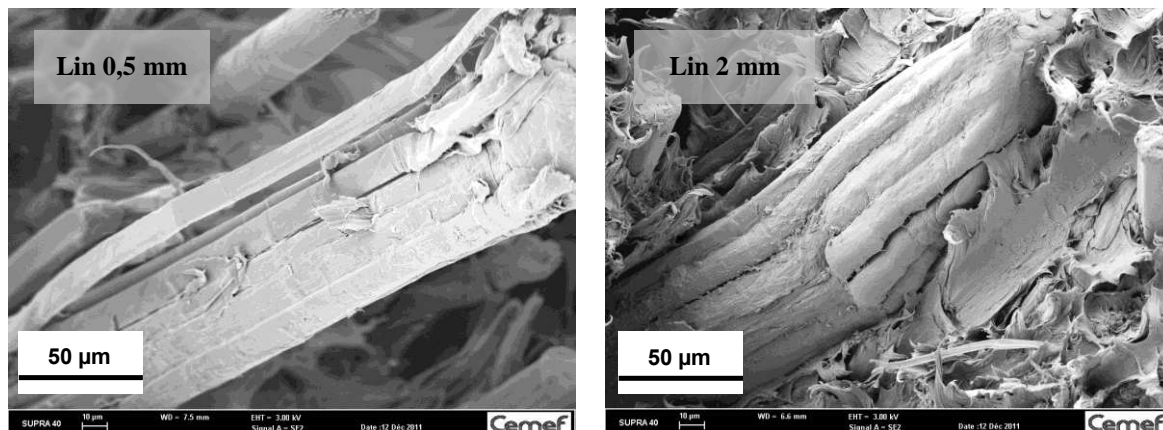
**Figure IV.21.** Photographie d'un composite lin 2 mm (20 %, 100 tr/min, 2 minutes)  
(plaque de 4 cm × 4 cm × 1 mm)

Les faciès de rupture des compounds observés au MEB sont représentés sur la Figure IV.22. Les fibres paraissent là encore réparties de façon homogène sur la surface du faciès. Les fibres Tencel® semblent s'amasser davantage lorsqu' aucun agent couplant n'a été ajouté. Le PP-g-MA est un promoteur d'adhésion mais il est également connu pour agir comme un lubrifiant et faciliter la dispersion des fibres. Une moins bonne dispersion de fibres de bois dans une matrice PP sans PP-g-Ma a aussi été rapportée par Nyström (2007).



**Figure IV.22.** Images MEB des faciès de rupture des composites chargés à 40 % – Evaluation de la dispersion et de la distribution des fibres dans la matrice. A gauche : Vue d'ensemble. A droite : Zoom sur l'image gauche

La Figure IV.22 révèle également la présence de faisceaux de lin qui ne se sont pas dissociés malgré le compoundage et qui sont observés d'une façon plus détaillée sur la Figure IV.23. Certaines fibres dont la surface est lisse sont sur le point de se détacher. D'autres sont liées de façon plus compacte et sont encore recouvertes par la lamelle mitoyenne.

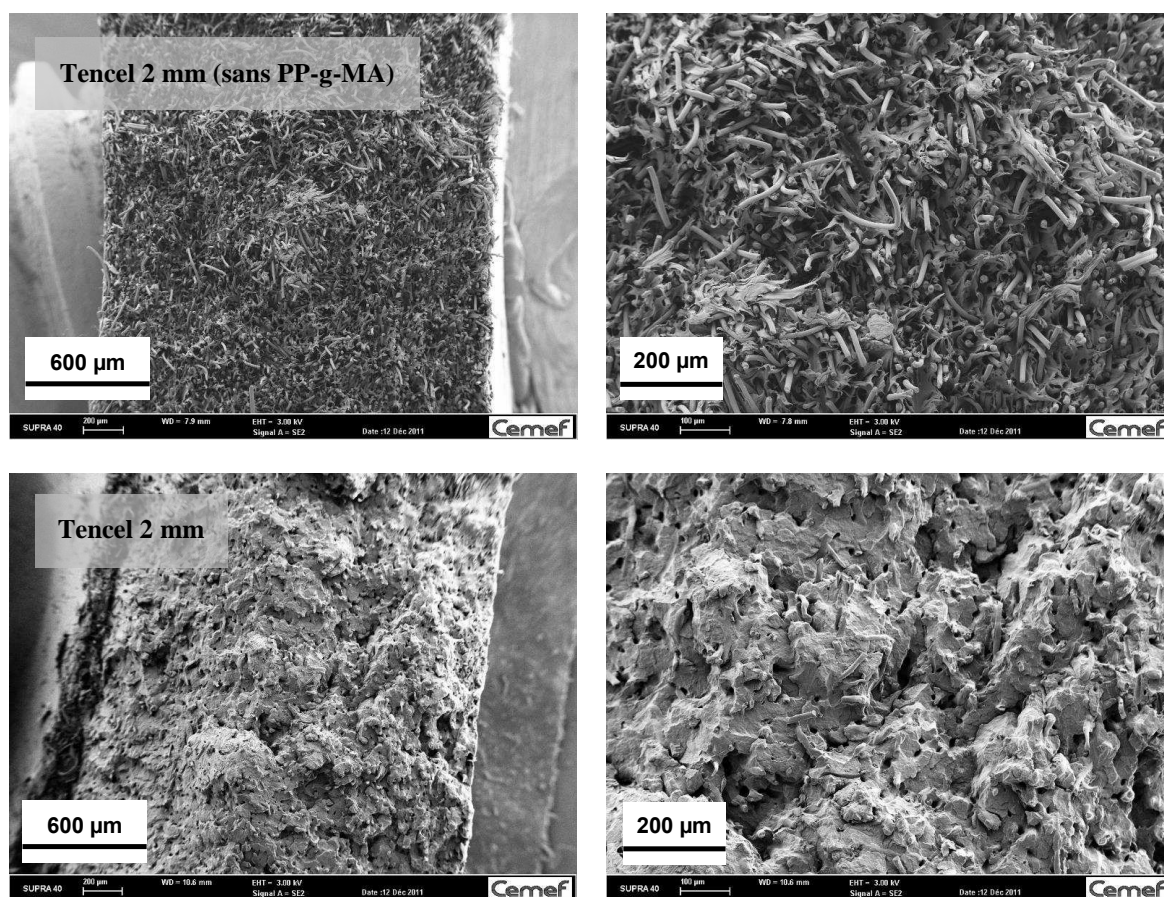


**Figure IV.23.** Images MEB de faisceaux de fibres de lin encore présents après compoundage (20 %, 100 tr/min, 5 minutes)

Même pour les conditions les plus sévères de mélange (150 tr/min, 10 minutes), des faisceaux persistent pour les fibres de lin 0,5 mm alors que ce n'était pas le cas pour les fibres de lin 10 mm. Deux hypothèses sont alors envisageables : soit ces fibres (2 et 0,5 mm) ont subi un rouissage plus complet que les fibres 10 mm, et les faisceaux sont plus facilement aptes à se dissocier, soit la taille initiale des fibres (longueur et diamètre) conditionne l'individualisation des fibres qui serait plus favorable pour un rapport de forme plus élevé.

### III.4 Adhésion fibres/matrice

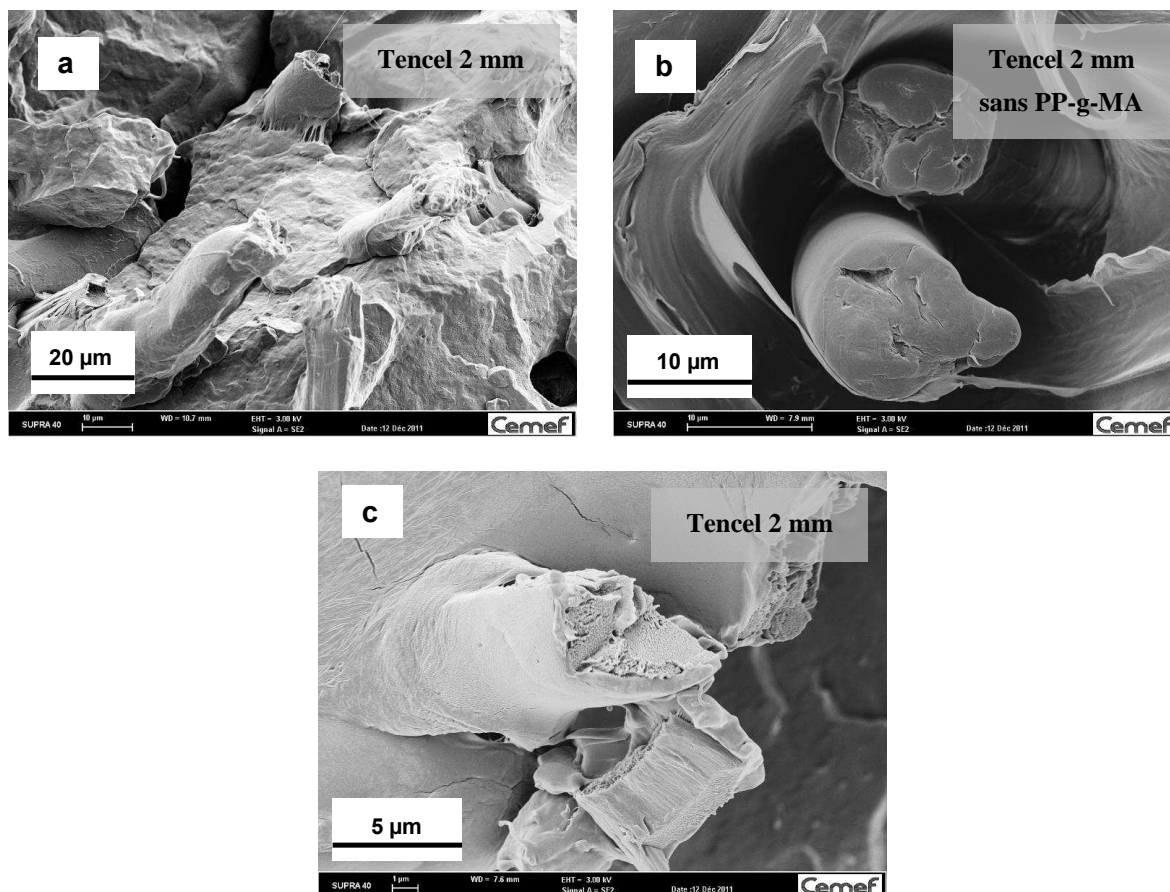
De bonnes propriétés d'adhésion sont primordiales pour que le transfert des contraintes puisse bien se dérouler de la matrice vers les fibres et pour que les fibres puissent jouer pleinement leur rôle de renfort. La qualité de l'adhésion a été étudiée qualitativement avec l'observation MEB de faciès de rupture de composites (fracture dans l'azote liquide et fracture par tests de traction). La Figure IV.24 montre deux éprouvettes sectionnées après test de traction pour deux mélanges Tencel<sup>®</sup> avec et sans agent de couplage. Cela rejoint les observations de la Figure IV.22, mais cette fois un MEB à plus haute résolution a été utilisé pour mieux explorer l'interface fibres/matrice. Pour le composite sans PP-g-MA, les fibres sont totalement lisses et non recouvertes de matrice. Elles se sont déchaussées hors du polypropylène. Tout semble indiquer que la rupture s'est déroulée au sein de la matrice. Au contraire, avec le PP-g-MA, les fibres sont enrobées de PP, même si quelques trous présents laissent penser que certaines fibres se sont également déchaussées et que l'adhésion n'est pas optimale.



**Figure IV.24.** Images MEB des faciès de rupture des éprouvettes de traction des composites Tencel 2 mm (40 %, 100 tr/min, 5 minutes). Comparaison de l'interface avec et sans agent couplant (PP-g-MA). A gauche : Vue globale de la tranche de l'éprouvette. A droite : Zoom sur l'image gauche



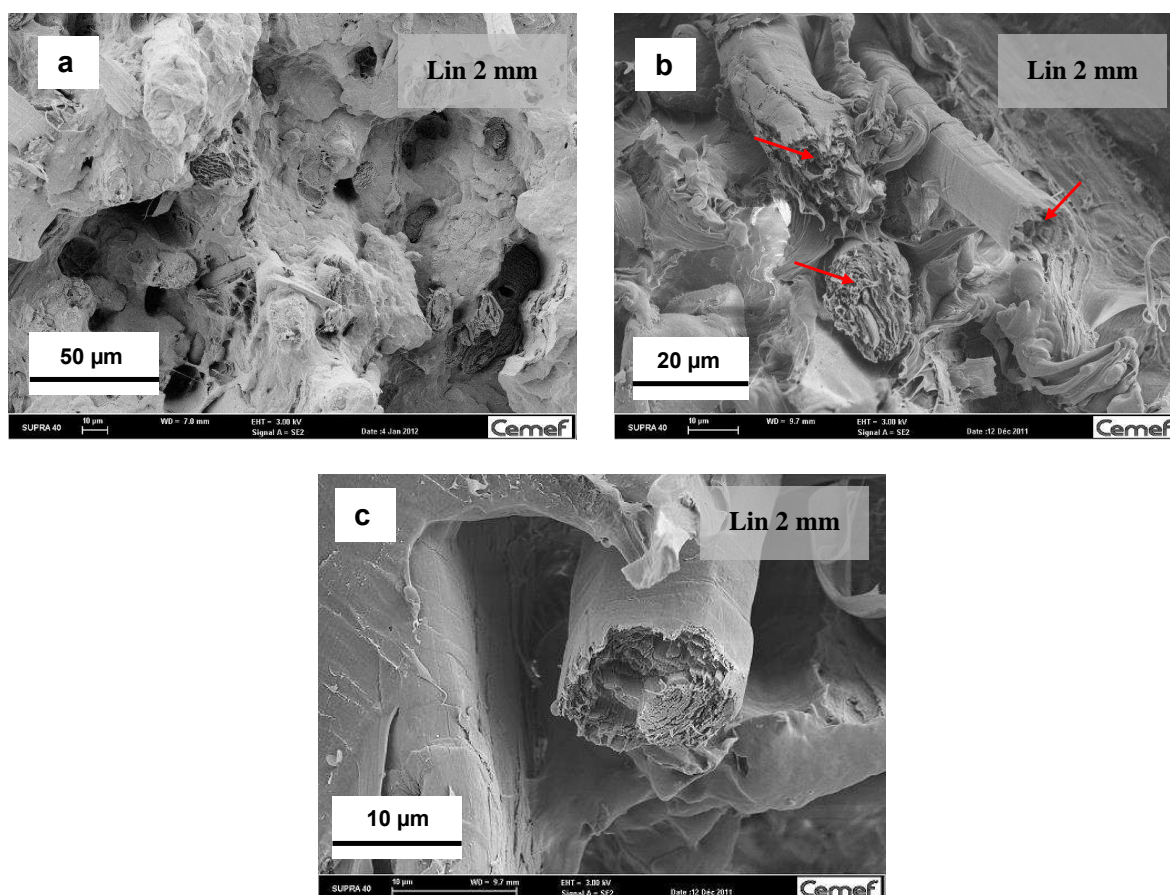
Un grossissement sur ces fibres Tencel® confirme les remarques précédentes (Figure IV.25). Sans PP-g-MA, les fibres sont totalement dépourvues de matrice et peuvent glisser (Figure IV.25b). Par contre, avec PP-g-MA, elles sont plus solidement ancrées (Figure IV.25a) et la rupture peut se faire au niveau des fibres. Sur la Figure IV.25c, on voit d'ailleurs une fibre fracturée. Au contraire sur la Figure IV.25b, les deux fibres sont intactes et la structure interne n'est pas visible.



**Figure IV.25.** Images MEB des faciès de rupture des composites – Adhésion fibres/matrice.

- (a) Tencel® 2 mm avec PP-g-MA. (b) Tencel® 2 mm sans PP-g-MA.  
(c) Tencel® 2 mm avec PP-g-MA. Rupture au niveau d'une fibre

De même pour le lin, l'adhésion entre les fibres et la matrice est relativement correcte (Figure IV.26). Pour en témoigner, on peut observer des fibres sectionnées dans les trous (Figure IV.26a). Les Figures IV.26b et c confirment que la rupture des composites a pu se dérouler au sein des fibres. Les sections déstructurées des fibres fracturées appuient les expériences rhéo-optiques et le fait que la rupture se déroule par déchirement des parois cellulaires. Pour les fibres de verre, la rupture est au contraire de type fragile et très nette. Sur la Figure IV.26c, une fibre de lin s'est rompue au niveau d'un genou, zone de concentration des contraintes [Hugues (2012)]. La structure microfibrillaire en couches cylindriques de la fibre de lin est alors bien apparente.



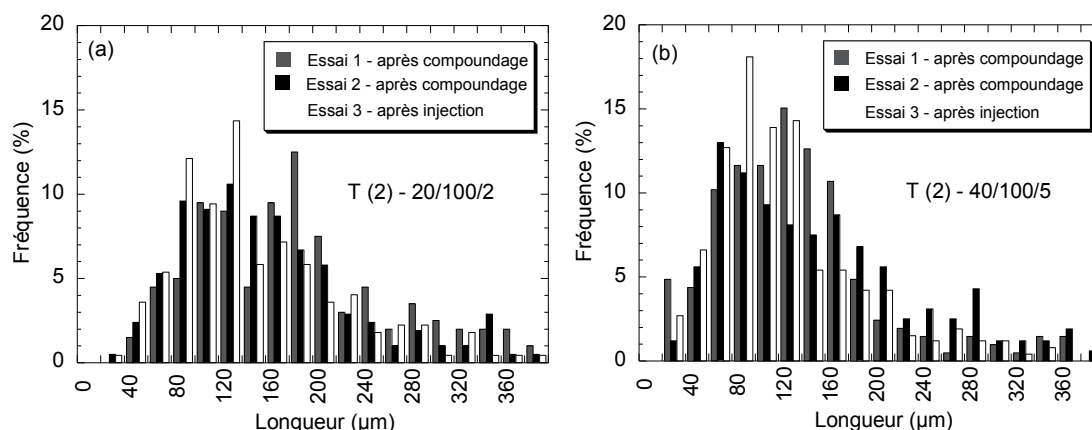
**Figure IV.26.** Images MEB des faciès de rupture des composites – Adhésion fibres/matrice. (a) Fibres de lin 2 mm avec PP-g-MA enrobées par la matrice. (b) Lin 2 mm avec PP-g-MA. Rupture au niveau de trois fibres. (c) Lin 2 mm avec PP-g-MA. Rupture au niveau d'un genou

### III.5 Analyse des distributions de tailles des fibres après compoundage

#### III.5.1 Reproductibilité de la méthode

Dans cette partie, les longueurs et les diamètres de 200 à 300 fibres par composite (lin et Tencel®) sont analysés « manuellement » grâce au logiciel Archimède™ (Microvision Instruments). Dans ces analyses, les petites particules de moins de 40 µm de longueur ne sont pas caractérisées comme elles l'avaient été dans la partie précédente avec l'analyse automatique par le logiciel Ellix® (composites 5 %). Les grandeurs caractéristiques des fibres après compoundage pour tous les composites réalisés au mélangeur interne ainsi que l'EMS sont données en Annexe 1 ( $L_n$ ,  $L_m$ ,  $L_w$ ,  $L_{max}$ ,  $D_n$ ,  $D_w$ ,  $D_{max}$ ,  $(L/D)_n$ ).

La reproductibilité de la méthode (extraction dans la décaline et détermination des longueurs grâce à Archimède™) a été testée en analysant deux fois des granulés chargés de fibres Tencel® et issus du mélangeur interne. Les histogrammes des distributions de taille pour T(2)-20/100/2 et pour T(2)-40/100/5 sont présentés sur la Figure IV.27. Leurs formes sont similaires (essais 1 et 2). Les écarts entre les mesures sont faibles pour  $L_n$  et  $L_m$ , par contre ils sont plus importants pour  $L_w$  (Tableau IV.6). En effet, pour  $L_w$ , il suffit de quelques longues fibres mesurées en plus pour faire varier davantage cette valeur.



**Figure IV.27.** Reproductibilité de la méthode de détermination des longueurs des fibres Tencel® dans les composites – Distributions de longueurs des fibres Tencel® pour deux essais après compoundage et un essai après mini-injection. (a) Composite T(2)-20/100/2. (b) Composite T(2)-40/100/5

**Tableau IV.6.** Reproductibilité de la méthode de détermination des longueurs des fibres Tencel® dans les composites – Longueurs moyennes en nombre ( $L_n$ ), pondérées ( $L_w$ ) et médianes ( $L_m$ ) des fibres Tencel® pour deux essais après compoundage et un essai après mini-injection

T (2)-20/100/2	$L_n(\mu m)$	$L_m(\mu m)$	$L_w(\mu m)$	T (2)-40/100/5	$L_n(\mu m)$	$L_m(\mu m)$	$L_w(\mu m)$
Essai 1 compoundé	257	190	475	Essai 1 compoundé	142	128	188
Essai 2 compoundé	295	171	65	Essai 2 compoundé	171	143	245
Essai 3 injecté	267	151	593	Essai 3 injecté	149	112	298
Moyenne	273	171	575	Moyenne	154	128	244
C.V (%)	6	9	13	C.V (%)	10	12	23

Avant de tester les propriétés mécaniques, les composites sont injectés en barres de traction grâce à une machine de mini-injection Haake. Est-ce que ce procédé de mini-injection casse lui aussi les fibres ? Les valeurs caractéristiques  $L_n$ ,  $L_m$  et  $L_w$  confirment que la mini-injection n'a aucune influence sur la longueur des fibres, contrairement au procédé d'injection classique [Gupta et al. (1989), Bourmaud et Baley (2007)]. Donc, lors de notre étude, le fait de caractériser les longueurs des fibres dans les échantillons compoundés est révélateur de l'état des fibres dans les éprouvettes de traction. Les coefficients de variation (C.V) pour les grandeurs caractéristiques  $L_n$  et  $L_m$  sont autour de 10 %. Par contre, ils sont en général plus importants pour  $L_w$  (jusqu'à 23 %). C'est pour cette raison que, par la suite, les distributions de taille des fibres seront davantage étudiées avec l'analyse de la longueur moyenne en nombre.

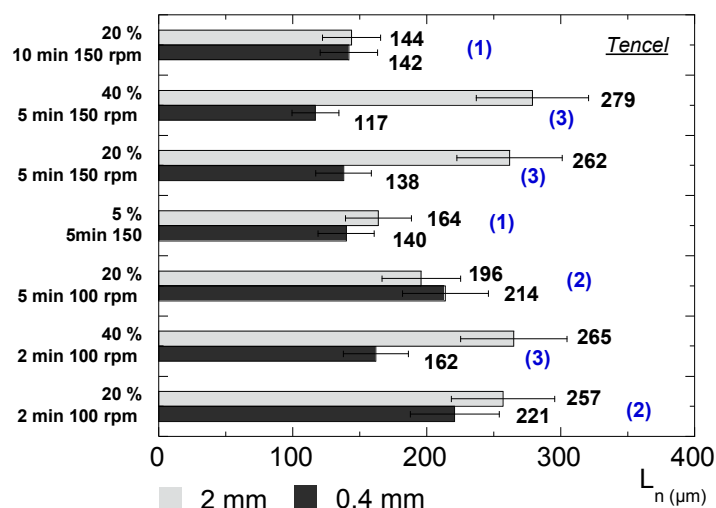
### III.5.2 Influence de la longueur initiale et de la concentration

#### ➤ Fibres Tencel®

Il a été vu précédemment dans l'étude des composites chargés à 5 % en masse par des fibres Tencel® que la longueur initiale avait très peu d'influence sur la longueur finale en nombre pour des

conditions de mélange relativement sévères. Pour rappel, la longueur moyenne en nombre était de l'ordre de 150  $\mu\text{m}$  pour les fibres 6, 2 et 0,4 mm, pour une vitesse de rotation de 150 tr/min et un temps de mélange de 5 minutes. En est-il de même pour des concentrations en fibres plus importantes et pour d'autres conditions de mélange? C'est ce que nous allons observer dans cette partie avec une étude plus approfondie de l'influence de la taille initiale des fibres.

Les longueurs moyennes en nombre pour les fibres Tencel® 2 et 0,4 mm, pour toutes les conditions réalisées, sont représentées sur la Figure IV.28.



**Figure IV.28.** Influence de la longueur initiale des fibres Tencel® sur leurs longueurs moyennes en nombre, pour différentes conditions de concentration et de compoundage. Trois situations (1), (2) ou (3), expliquées dans le paragraphe précédent sont illustrées

A première vue, cela semble difficile à interpréter. Parfois les fibres 0,4 et 2 mm ont des longueurs finales voisines, et parfois non. En fait, trois situations se retrouvent et elles sont annotées (1), (2), (3) sur la Figure IV.28 :

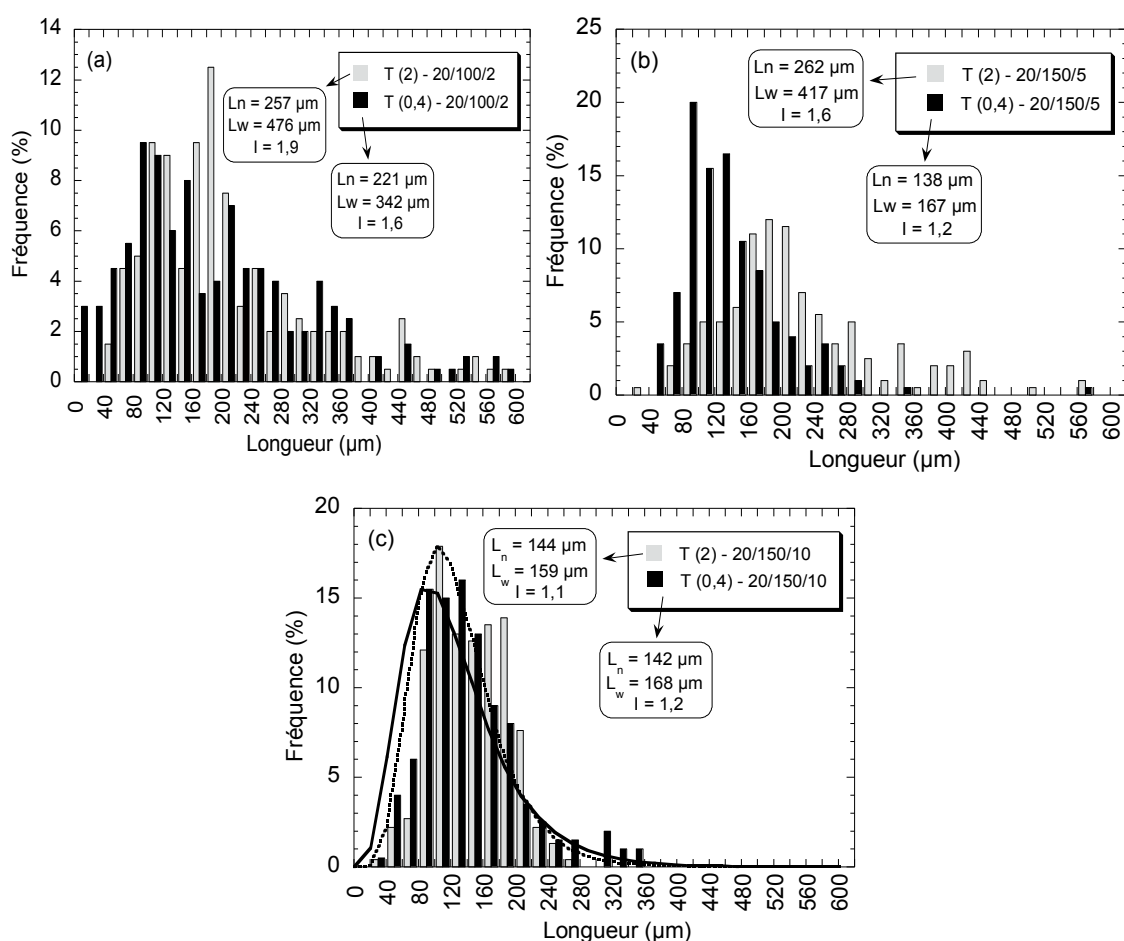
- (1) les fibres 2 et 0,4 mm sont coupées à une même longueur relativement courte de 140-160  $\mu\text{m}$  ;
- (2) les fibres 2 et 0,4 mm restent plus longues et à une même longueur de 200-250  $\mu\text{m}$  ;
- (3) les fibres 2 mm restent plus longues, alors que les 0,4 mm sont coupées.

La situation 1 a lieu lorsque les conditions de mélange sont dures (10 minutes ou 5 minutes à 150 tr/min) et avec des concentrations faibles en fibres (5 % ou 20 % en masse). La situation 2 est l'inverse de la situation 1 : les fibres à la fois de 2 et de 0,4 mm demeurent relativement longues. Cette situation correspond à des conditions plus douces de mélange (2 minutes et 5 minutes à 100 tr/min) et à des taux de fibres assez faibles de 20 %. Dans ces deux situations, la longueur initiale n'a donc pas d'influence sur la longueur finale. Par contre, lorsque 40 % de fibres sont ajoutées, les fibres 2 mm sont moins coupées que les 0,4 mm quelles que soient les conditions étudiées (2 minutes à 100 ou 5 minutes à 150 tr/min). La situation 3 se retrouve également lorsque les conditions sont relativement sévères (5 minutes à 150 tr/min) et pour un taux de 20 %. Pour une concentration en fibres de 20 ou 40 %, les fibres les plus longues initialement sont assez nombreuses pour s'emmêler et se protéger d'une casse trop forte, ce qui peut expliquer leur longueur finale plus importante (excepté le cas où les conditions de mélange sont extrêmes). Au contraire, les fibres plus courtes de 0,4 mm ne s'emmêlent



pas (même à cette concentration) et elles cassent, si toutefois les conditions le permettent. Elles ont un comportement plus proche des fibres de verre : plus leur concentration augmente, plus la viscosité et les contraintes sont élevées, et plus elles cassent.

Les distributions des longueurs finales des fibres 2 et 0,4 mm pour 20 % de fibres, et pour les trois situations citées plus haut, sont présentées sur la Figure IV.29. Dans la plupart des cas, ces distributions ne peuvent pas être décrites par une loi de Weibull ou par une loi log-normale qui sont souvent utilisées pour représenter des distributions de fibres dans les composites thermoplastiques [Fu et Lauke (1996), Lu et *al.* (2007), Jiang et *al.* (2007), Aykol et *al.* (2008)]. L'intérêt de telles fonctions est de pouvoir mieux comparer les données, ou encore de pouvoir les utiliser par la suite pour prédire les propriétés mécaniques des composites.



**Figure IV.29.** Influence de la longueur initiale des fibres Tencel® sur leurs distributions de longueurs finales dans le composite, pour différentes conditions (concentration massique en fibres de 20 %). (a) Conditions douces de mélange : 100 tr/min, 2 minutes. (b) Conditions intermédiaires de mélange : 150 tr/min, 5 minutes. (c) Conditions sévères de mélange : 150 tr/min, 10 minutes. Les courbes correspondent aux distributions théoriques prédites par une loi log-normale

Sur la Figure IV.29a, les conditions de mélange sont douces (100 tr/min pendant 2 minutes) et les distributions des longueurs des fibres sont proches pour les fibres 2 et 0,4 mm. Sur la Figure IV.29b, les distributions se décalent et les fibres 2 mm restent plus longues. Enfin, la Figure IV.29c correspond au cas où les conditions sont extrêmes et où toutes les fibres sont coupées quelle que soit

leur longueur initiale. Les valeurs de  $L_w$  sont alors faibles et les indices de polydispersité sont autour de 1 ce qui reflète des distributions très étroites. Avec un temps de mélange de 10 minutes, les distributions de longueurs des fibres Tencel<sup>®</sup> 0,4 et 2 mm suivent une loi log-normale (Figure IV.29c), dont la densité de probabilité est donnée par la relation suivante :

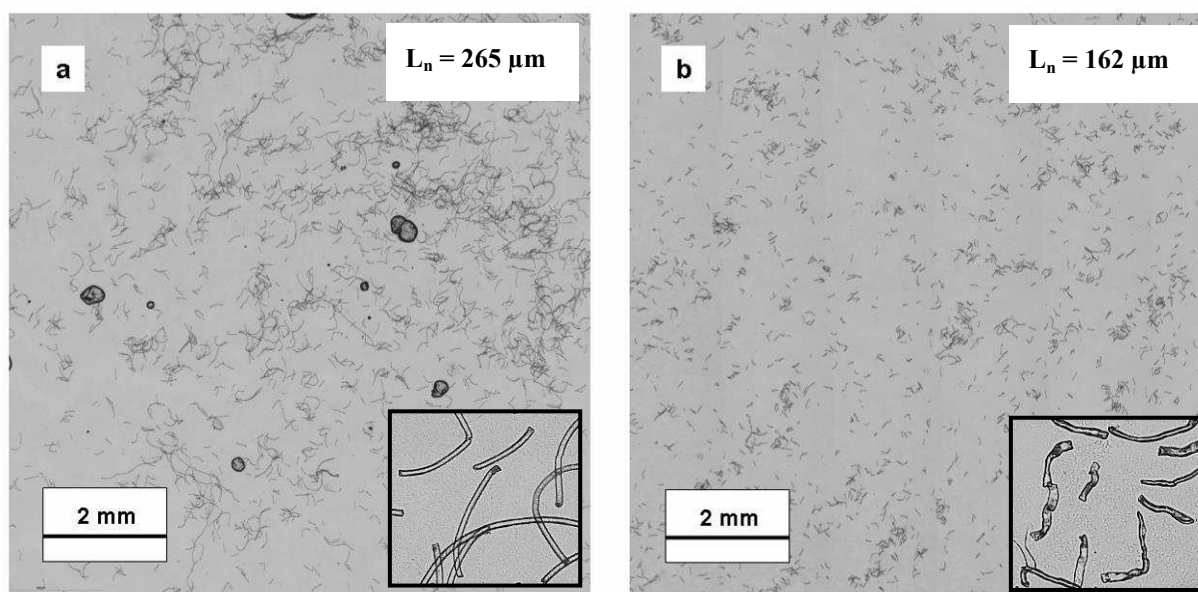
$$f(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad [\text{Eq IV.1}]$$

avec  $\mu$  et  $\sigma$  la moyenne et l'écart type du logarithme de la variable  $x$  qui est dans notre cas la longueur des fibres.

Pour le cas des fibres Tencel<sup>®</sup>, la loi log-normale est donnée à titre indicatif. En effet, vu qu'elle ne s'applique que pour des conditions de mélange sévères, elle ne peut pas être exploitée pour comparer les différents mélanges.

Les formes des fibres 2 mm restées longues et des fibres 0,4 mm coupées (situation 3) sont présentées sur les cartographies de la Figure IV.30. On observe bien que les fibres 2 mm se sont protégées de la casse en s'enchevêtrant.

L'analyse des distributions de longueurs des fibres Tencel<sup>®</sup> est suffisante pour décrire leur casse puisque leur diamètre demeure constant. En revanche, pour les fibres de lin, il va être nécessaire d'étudier également les distributions de diamètres et de rapports de forme car les faisceaux se dissocient dans la largeur et se fragmentent dans la longueur.

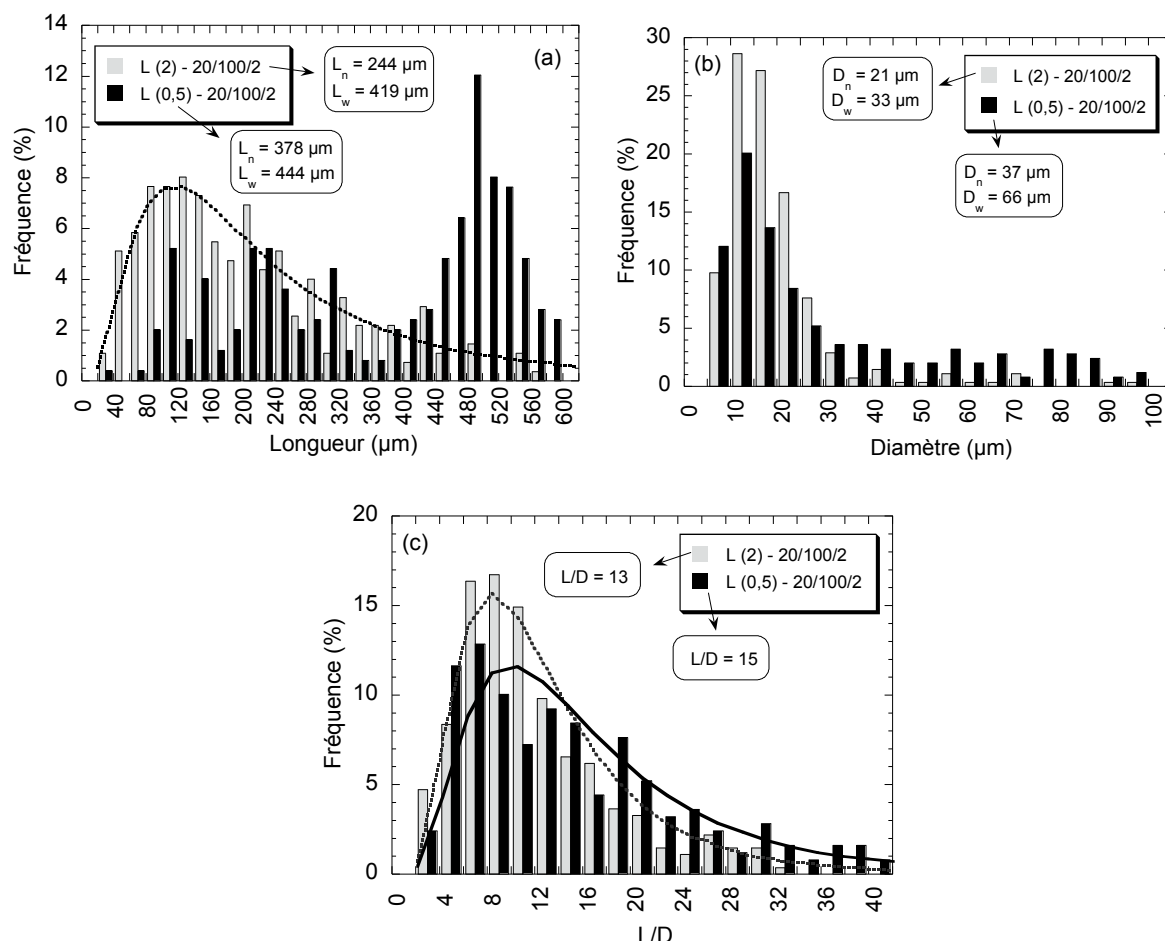


**Figure IV.30.** Cartographies des fibres Tencel<sup>®</sup> extraites, réalisées par un assemblage de photos de microscopie optique. Photos en bas à droite : zooms avec une seule photo microscopique. (a) Fibres Tencel<sup>®</sup> 2 mm (composite T(2)-40-100-2). (b) Fibres Tencel<sup>®</sup> 0,4 mm (composite T(0,4)-40-100-2)

#### ➤ Fibres de lin

Lors du travail sur les composites chargés à 5 %, l'influence de la taille initiale des fibres de lin n'avait pas été étudiée. Ici, des fibres initiales de lin de 2 mm et de 0,5 mm sont comparées. On s'est

déjà rendu compte que l'évolution du couple au mélangeur interne était différente entre les fibres 0,5 mm et 2 mm, contrairement aux fibres Tencel®. Qu'est ce qui peut expliquer une telle différence propre aux fibres de lin? L'analyse des distributions de taille des fibres après compoundage permet de mieux comprendre ce qui se passe. Les distributions de longueurs, diamètres et rapports de forme sont données sur la Figure IV.31.

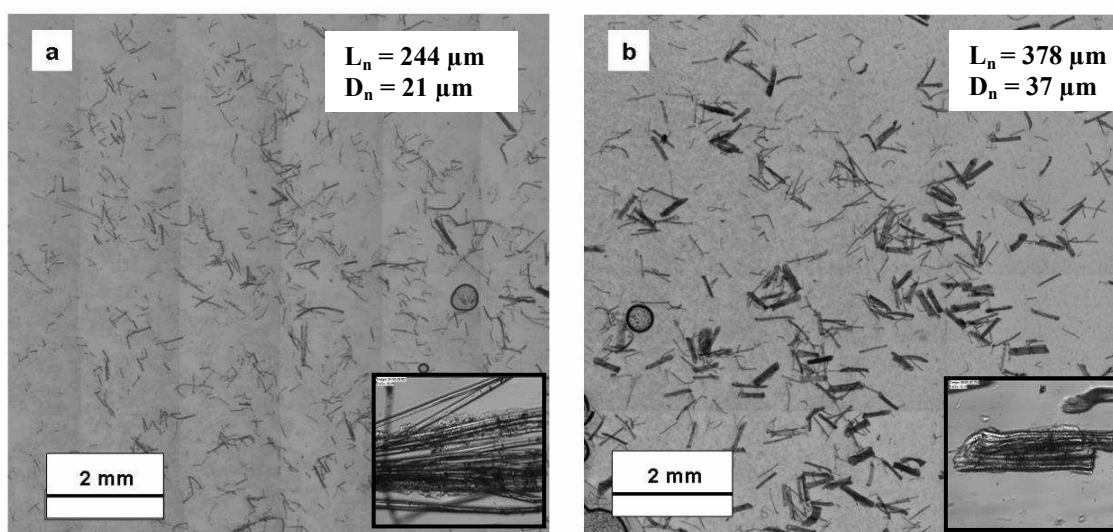


**Figure IV.31.** Influence de la taille initiale des fibres de lin, sur leurs distributions de tailles finales (pour des composites chargés 20 %, malaxés 2 minutes à 100 tr/min). (a) Distributions des longueurs des fibres. La courbe correspond à la distribution théorique prédite par une loi log-normale pour le lin 2 mm. (b) Distribution des diamètres des fibres. (c) Distributions des rapports de forme des fibres. Les courbes correspondent aux distributions théoriques prédites par une loi log-normale

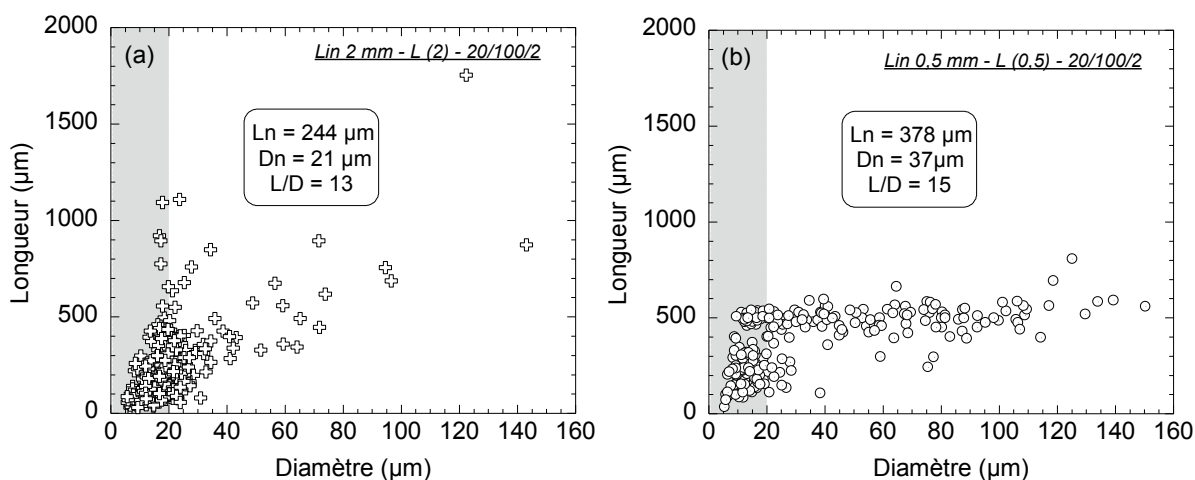
Les résultats de la Figure IV.31a paraissent dans un premier temps surprenants. Les fibres de lin initialement les plus courtes (0,5 mm) sont nettement moins cassées à la fin. Elles ont une longueur  $L_n$  de 378 μm contre 244 μm pour les fibres 2 mm. En outre, les fibres 0,5 mm présentent une distribution bimodale en longueur, contrairement aux fibres 2 mm. Seules les distributions de longueurs des fibres de lin 2 mm peuvent être décrites par une loi log-normale. Les courbes obtenues pour tous les composites ainsi que les paramètres de la loi sont présentés en Annexe 2. Dans la plupart des cas, la valeur p obtenue par le test statistique de Kolmogorov-Smirnov est au dessus de 70 %, ce qui justifie l'adéquation des données avec la loi log-normale. En effet, il est généralement admis que la loi

considérée permet de décrire correctement les données lorsque la valeur  $p$  est supérieure au seuil de 10 %. Dans les cas les moins bien décrits de cette étude, la valeur de  $p$  se retrouve être autour de 30 %.

Pour ce qui concerne les diamètres, la taille initiale des fibres a également une influence puisque les fibres 2 mm ont un diamètre plus faible de  $21\ \mu\text{m}$  contre  $37\ \mu\text{m}$  pour les 0,5 mm. L'allure finale des fibres extraites des composites est donnée sur la Figure IV.32. Les faisceaux de fibres 2 mm sont tous dissociés avec un diamètre final de  $21\ \mu\text{m}$ , ce qui est l'ordre de grandeur du diamètre moyen des fibres élémentaires. Les fibres 2 mm apparaissent donc fines et courtes. Au contraire, les fibres 0,5 mm sont encore sous forme de faisceaux (certes moins épais qu'à l'origine). Elles ont des diamètres plus gros et sont plus longues que les fibres 2 mm. Cette différence de comportement se visualise très bien sur la Figure IV.33 qui représente les longueurs des fibres 2 et 0,5 mm en fonction de leurs diamètres.



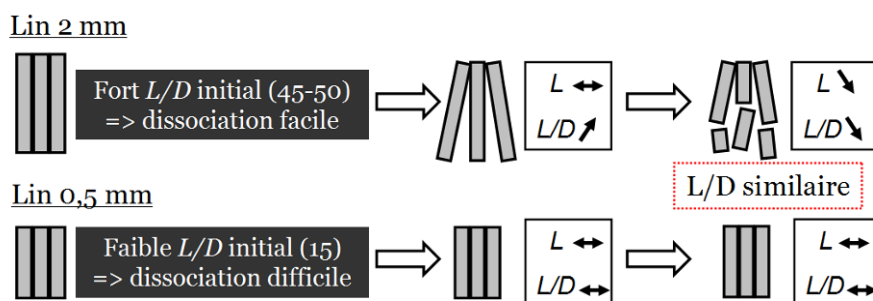
**Figure IV.32.** Cartographies des fibres de lin extraites, réalisées par un assemblage de photos de microscopie optique. Photos en bas à droite prises en rhéo-optique. (a) Fibres de lin 2 mm (composite L(2)-20/100/2). (b) Fibres de lin 0,5 mm (composite L(0,5)-20/100/2)



**Figure IV.33.** Relation entre la longueur et le diamètre des fibres de lin après compoundage. La zone grisée correspond aux fibres élémentaires de lin (diamètre compris entre 5 et  $20\ \mu\text{m}$ ). (a) Fibres 2 mm (composite L(2)-20/100/2). (b) Fibres 0,5 mm (composite L(0,5)-20/100/2)

Contrairement aux longueurs, les distributions de rapports de forme à la fois des fibres 2 et 0,5 mm peuvent être décrites par une loi log-normale. L'adéquation des données avec la loi log-normale a systématiquement été testée via le test de Kolmogorov-Smirnov et via la valeur  $p$ . Les caractéristiques de la loi sont répertoriées à l'Annexe 2 pour tous les mélanges réalisés avec des fibres de lin. La Figure IV.31c démontre que les distributions de rapports de forme des fibres de lin 2 et 0,5 mm sont très similaires malgré des comportements de décohésion et de fragmentation différents pour ces fibres. Les rapports de forme moyens sont très proches et l'espérance donnée par la loi log-normale correspond bien aux valeurs moyennes expérimentales. On peut noter que, d'une manière générale, les écarts types sur les rapports de forme moyens sont très importants pour le lin. Cela provient d'une forte dispersion des longueurs finales pour les fibres 2 mm et d'une forte dispersion des diamètres pour les fibres 0,5 mm (Figure IV.33).

Pour mieux comprendre cette différence importante entre la casse des fibres 0,5 et 2 mm, on a fait appel aux résultats de rhéo-optique exposés dans le chapitre III. Deux photos de rhéo-optique viennent illustrer la Figure IV.32. Il a été observé que, pour des conditions équivalentes (accumulation de cisaillement et  $EMS$ ), les faisceaux de fibres 2 mm se dissocient facilement alors que les faisceaux 0,5 mm restent très compacts. Même avec des taux de cisaillement élevés de l'ordre de  $150 \text{ s}^{-1}$  et un temps d'expérience important, la décohésion des fibres d'un faisceau de 0,5 mm n'a jamais pu être observée, ni leur fragmentation. Par contre pour les faisceaux 2 mm, une fois qu'ils commencent à se dissocier en fibres élémentaires et que leur diamètre diminue, les fibres sont alors observées se casser par fragmentation dans le sens de la longueur. Ces résultats viennent très bien corroborer ce qui vient d'être analysé par l'étude des tailles finales des fibres dans les composites. Un schéma récapitulatif expliquant la casse des fibres de lin est présenté sur la Figure IV.34.

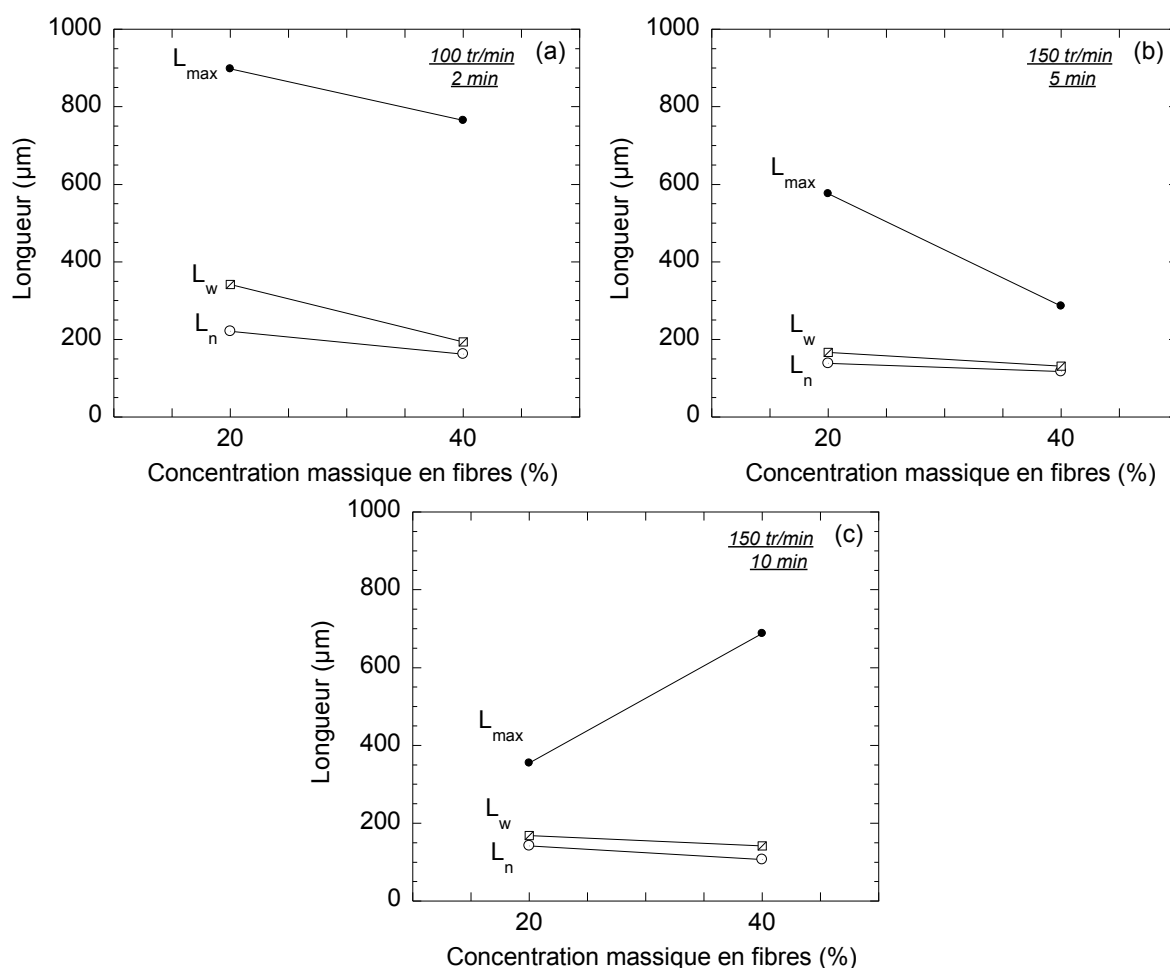


**Figure IV.34.** Représentation schématique de l'évolution de la forme des fibres de lin 2 et 0,5 mm au cours de la réalisation des composites au mélangeur interne

Les fibres 2 mm ont à l'origine un plus fort rapport de forme autour de 50. La force qui s'applique au faisceau est plus importante et celui-ci se dissocie plus facilement. Les fibres 0,5 mm, au contraire, ont un petit rapport de forme dès le début. La force qui s'applique n'est pas suffisante pour permettre de bien séparer le faisceau. Les faisceaux 2 mm se dissocient donc d'abord latéralement ce qui fait augmenter leur rapport de forme. La force appliquée permet donc facilement de les faire flamber et ainsi de fragmenter les fibres. En revanche, les faisceaux de 0,5 mm restent compacts et leur rapport de forme demeure petit. Les contraintes appliquées ne sont alors pas assez importantes non plus pour les casser dans le sens de la longueur. En conclusion, les fibres ont des distributions de rapport de forme similaires (Figure IV.31c), mais avec des modes de rupture qui varient et des formes finales très différentes (Figure IV.32).

### III.5.3 Influence de la concentration en fibres

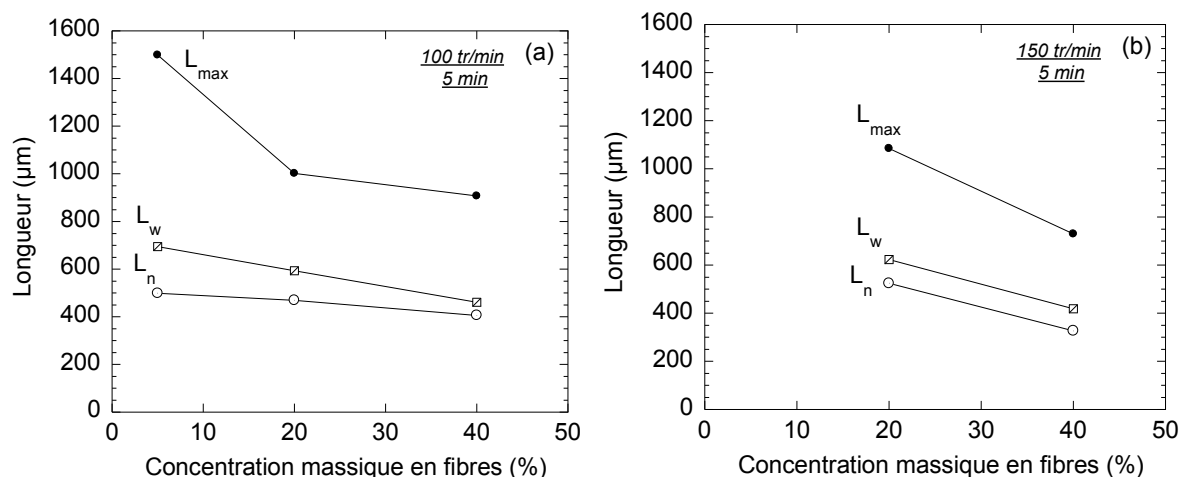
La Figure IV.35 vient conforter les conclusions sur la casse des fibres Tencel® 0,4 mm et sur une influence de la concentration dans leur cas. Les valeurs de  $L_n$  et  $L_w$  diminuent légèrement lorsque la concentration en fibres évolue de 20 à 40 % pour les trois situations de mélange présentées. La baisse la plus importante est observée pour les conditions de mélange les plus douces (100 tr/min, 2 minutes) puisque  $L_n$  évolue de 221 à 162  $\mu\text{m}$ , et  $L_w$  de 342 à 194  $\mu\text{m}$ . Pour des conditions plus sévères, la taille minimale est probablement déjà atteinte pour une concentration de 20 % et la casse ne s'amplifie donc que très peu avec une concentration supérieure en fibres ( $L_n$  autour de 100-140  $\mu\text{m}$  et  $L_w$  autour de 130-170  $\mu\text{m}$ ). La longueur maximale ( $L_{max}$ ) est intéressante à considérer mais elle ne représente qu'une seule valeur et est donc moins représentative de la distribution que les longueurs moyennes  $L_n$  et  $L_w$ . La Figure I.35.c permet de constater qu'il peut rester de longues fibres qui résistent à la casse malgré des conditions de mélanges très rudes (150 tr/min, 10 min).



**Figure IV.35.** Réduction des longueurs caractéristiques des fibres Tencel® 0,4 mm ( $L_{max}$ ,  $L_w$ ,  $L_n$ ) avec la concentration en fibres pour trois conditions de mélange. (a) 100 tr/min, 2 min. (b) 150 tr/min, 5 min (c) 150 tr/min, 10 min

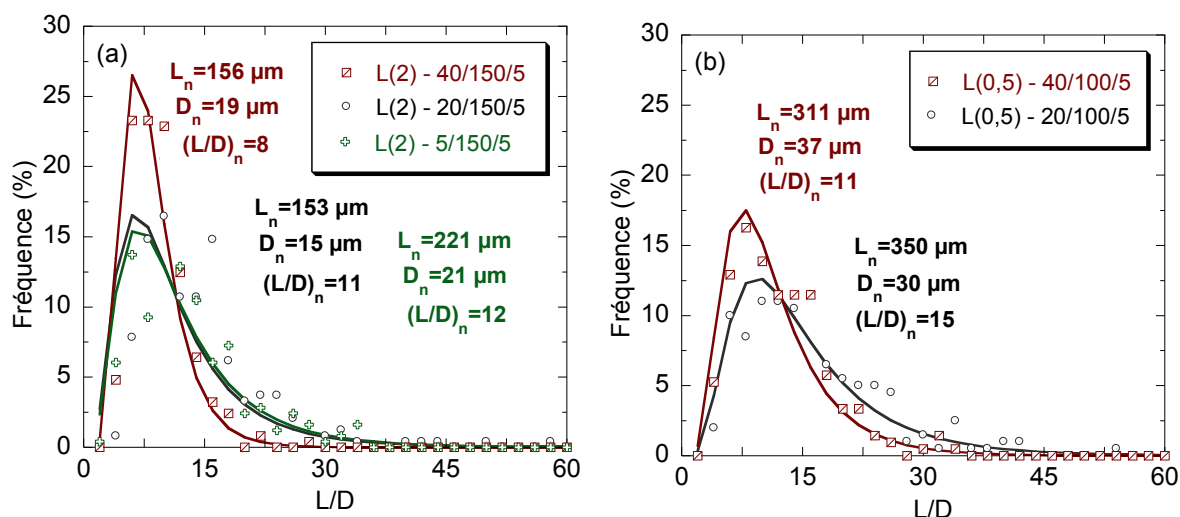
Comme déjà mentionné auparavant, le comportement à la rupture des fibres Tencel® 0,4 mm se rapproche de celui des fibres de verre dont la casse est connue pour s'accroître avec la concentration. Nos résultats concernant les fibres de verre aboutissent également à cette conclusion pour les deux

situations de mélanges considérées (Figure I.36). Par contre, pour les fibres Tencel® plus flexibles 2 mm, aucun impact de la concentration n'a été remarqué.



**Figure IV.36.** Réduction des longueurs caractéristiques des fibres de verre 3,4 mm ( $L_{max}$ ,  $L_w$ ,  $L_n$ ) avec la concentration en fibres pour deux conditions de mélange. (a) 100 tr/min, 5 min. (b) 150 tr/min, 5 min

Pour ce qui est du lin, une concentration plus élevée semble mener à des rapports de forme moyens plus petits, ce qui signifie que la fragmentation des fibres est alors plus importante que leur décohéssion (Figure IV.37). Les distributions de rapports de forme expérimentales, bien décrites par des distributions théoriques log-normale (cf paramètres descriptifs à l'Annexe 2), se décalent vers les plus faibles valeurs de  $L/D$  pour un taux plus important en fibres. Toutefois, ces résultats ne sont pas tranchés. Malgré cette tendance, il est délicat de conclure sur un quelconque impact de la concentration des fibres de lin sur leurs dimensions finales en raison des fortes dispersions existantes pour les rapports de forme moyens des fibres (cf coefficients de variation dans l'Annexe 1).

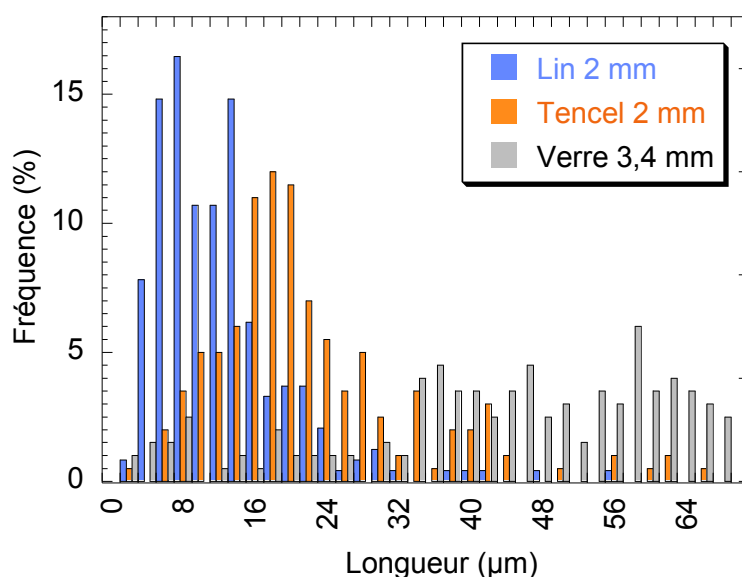


**Figure IV.37.** Influence de la concentration en fibres de lin sur la distribution des rapports de forme. Les lignes correspondent aux distributions théoriques de la loi log-normale. (a) 150 tr/min, 5 min. (b) 100 tr/min, 5 min



### III.5.4 Influence du type de fibres

Les distributions de rapports de forme des différentes fibres avec des longueurs initiales équivalentes sont présentées sur la Figure IV.38 (lin et Tencel® 2 mm, verre 3,4 mm). Les principales grandeurs caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau IV.7. Ces distributions concernent des mélanges à 20 % en masse réalisés dans les mêmes conditions (150 tr/min, 5 min). L'EMS considérée est celle mesurée pendant les parties 2 et 3 du protocole (ajout des fibres pendant 8 minutes à 50 tr/min et variation des paramètres). Il est choisi de considérer l'EMS totale subie par les fibres et non seulement l'EMS de la partie variable du protocole, afin de faire par la suite des comparaisons avec le procédé d'extrusion.



**Figure IV.38.** Distributions de rapport de forme des fibres de lin 2mm, Tencel® 2 mm et de verre 3,4 mm.  
Composites réalisés avec 20 % de fibres en masse (150 tr/min, 5 min)

**Tableau IV.7.** Grandeurs caractéristiques des fibres de lin, Tencel® et de verre dans des composites réalisés avec 20 % de fibres (150 tr/min, 5 min)

Fibres	Lin 2 mm	Tencel 2 mm	Verre 3,4 mm
$L_n$ (μm)	153	262	524
$L_w$ (μm)	240	417	623
$D_n$ (μm)	15	10	10
$(L/D)_n$	11	26	52
$I=L_w/L_n$	1,6	1,6	1,2
EMS (kWh/t)	380	383	266

L'EMS n'est pas équivalente pour les mélanges avec des fibres cellulosiques et avec des fibres de verre. Cela provient du fait que les fibres ont été ajoutées avec le même pourcentage massique. Or, vu que les fibres de verre sont plus denses, les pourcentages volumiques vont différer. Un chargement

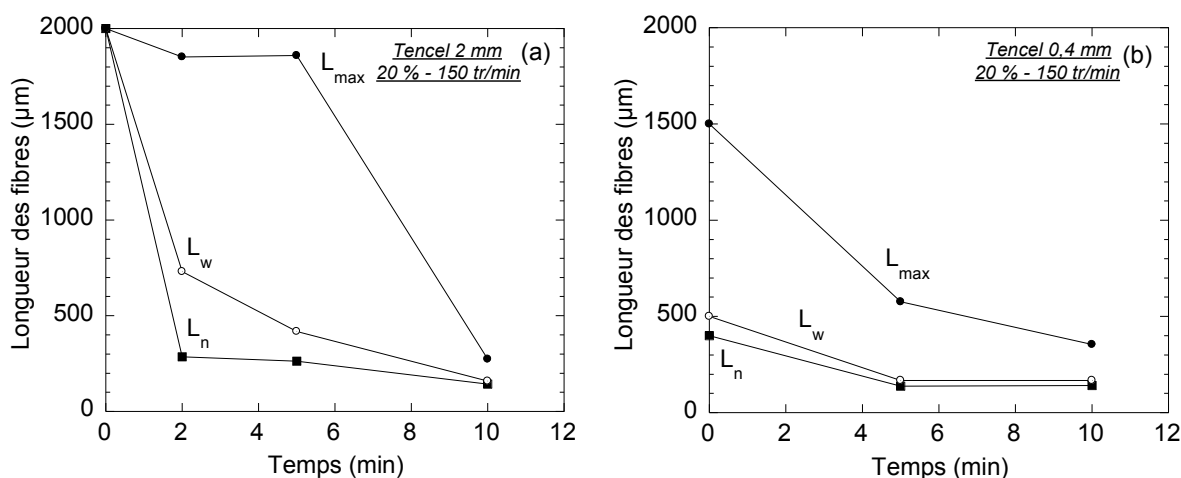


de 20 % en masse va correspondre à un chargement de 13,1 % en volume pour les fibres cellulosiques et à 8,3 % en volume pour les fibres de verre. Malgré cela, et le fait que la longueur des fibres de verre diminue avec leur concentration, on peut quand même conclure qu'elles demeurent plus longues que les fibres cellulosiques, avec un rapport de forme final autour de 50. Ensuite viennent les fibres Tencel® avec un rapport de forme de 26, puis les fibres de lin avec un rapport de forme de 11.

### III.5.5 Influence des paramètres de mélange

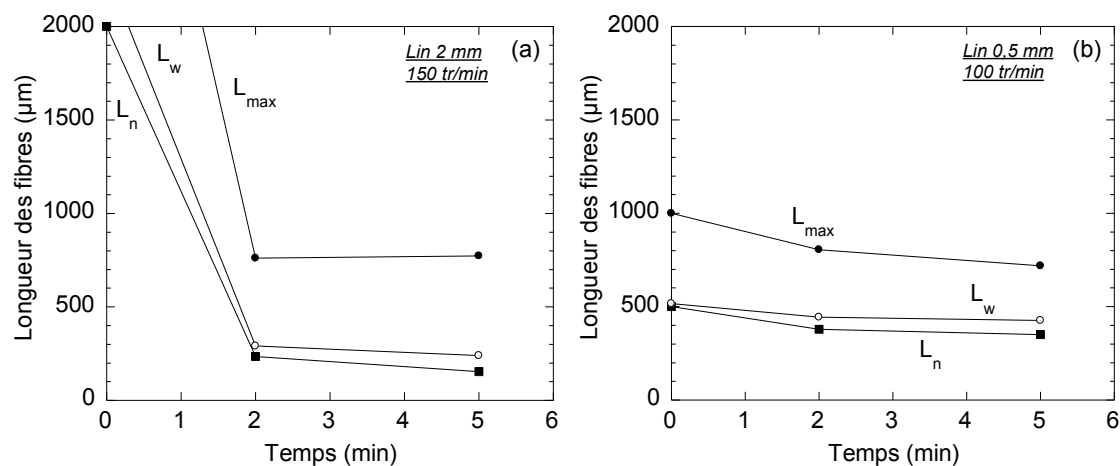
#### ➤ Influence du temps de mélange

Les évolutions avec le temps des longueurs moyennes en nombre ( $L_n$ ), en poids ( $L_w$ ) et de la longueur maximale ( $L_{max}$ ) des fibres Tencel® sont représentées sur la Figure IV.39. Ces expériences ont été réalisées avec une vitesse de rotation de 150 tr/min.  $L_n$  et  $L_w$  montrent un comportement similaire et subissent un fort déclin dans les deux premières minutes, surtout pour les fibres 2 mm ( $L_n$  est divisée par un facteur 8). Toutefois, avec le temps, l'écart entre  $L_n$  et  $L_w$  se resserre et ces longueurs atteignent un plateau après 5 minutes. A ce stade, il reste de longues fibres de 1,8 mm qui n'ont pas encore été cassées. En revanche, au bout de 10 minutes à 150 tr/min, toutes les fibres 2 mm sont réduites autour d'une même longueur finale qui est à peu près la même que pour des fibres de 0,4 mm. Au bout d'un certain temps (et donc d'une certaine énergie mécanique), la taille de fibres est contrôlée par ses propriétés intrinsèques. A 100 tr/min, le comportement de rupture des fibres avec le temps est similaire.

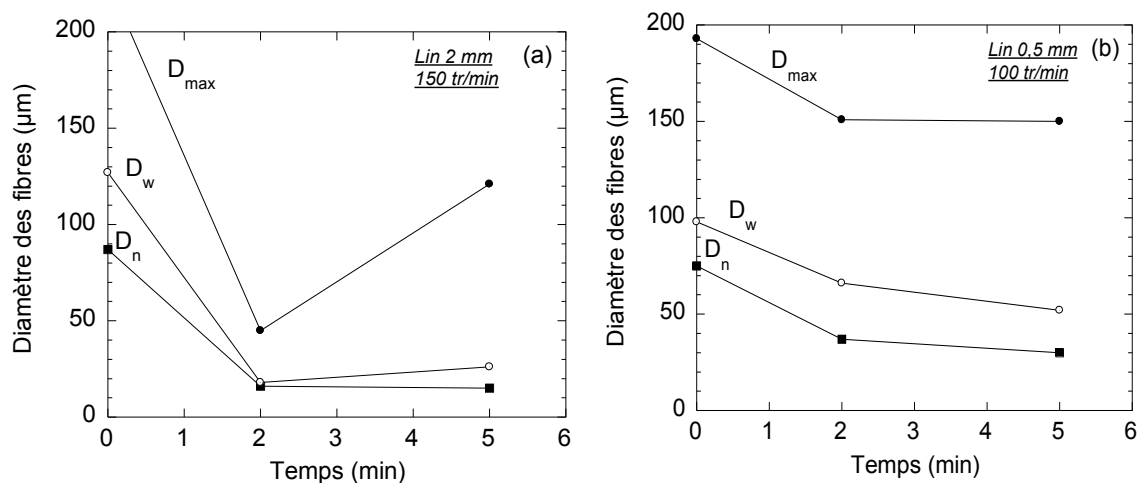


**Figure IV.39.** Réduction des longueurs caractéristiques des fibres Tencel® ( $L_{max}$ ,  $L_w$ ,  $L_n$ ) avec le temps de mélange, pour une vitesse de rotation donnée de 150 tr/min. (a) Tencel® 2 mm. (b) Tencel® 0,4 mm

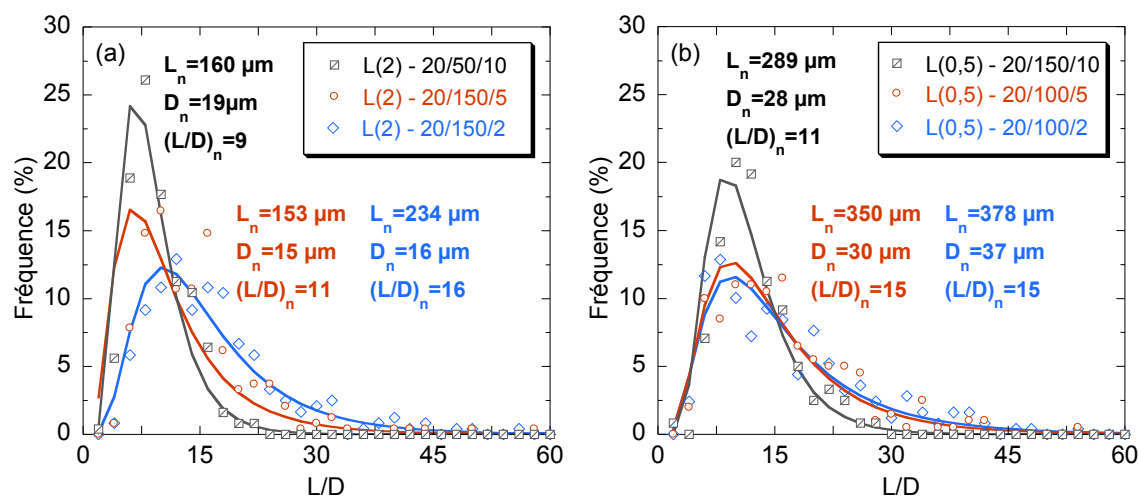
Comme pour les Tencel®, les fibres de lin 2 et 0,5 mm subissent les plus forts dommages en longueurs et en diamètres dès les deux premières minutes de mélange (Figures IV.40 et IV.41). Après 5 minutes, seules les dimensions des fibres initiales de 2 mm se modifient avec une  $L_n$  qui évolue de 234 à 153 μm et une  $L_w$  de 291 à 240 μm. Pour les fibres de 2 mm, les distributions des rapports de forme se décalent vers les plus faibles valeurs alors que les distributions à 2 et 5 minutes se superposent pour les fibres initiales de 0,5 mm (Figure IV.42). Pour des temps de 10 minutes, les distributions de rapports de forme sont plus étroites et les valeurs moyennes plus faibles.



**Figure IV.40.** Réduction des longueurs caractéristiques des fibres de lin ( $L_{max}$ ,  $L_w$ ,  $L_n$ ) avec le temps de mélange pour une vitesse de rotation donnée et pour 20 % de fibres. (a) Lin 2 mm, 150 tr/min. (b) Lin 0,5 mm, 100 tr/min



**Figure IV.41.** Réduction des diamètres caractéristiques des fibres de lin ( $D_{max}$ ,  $D_w$ ,  $D_n$ ) avec le temps de mélange pour une vitesse de rotation donnée et pour 20 % de fibres. (a) Lin 2 mm, 150 tr/min. (b) Lin 0,5 mm, 100 tr/min

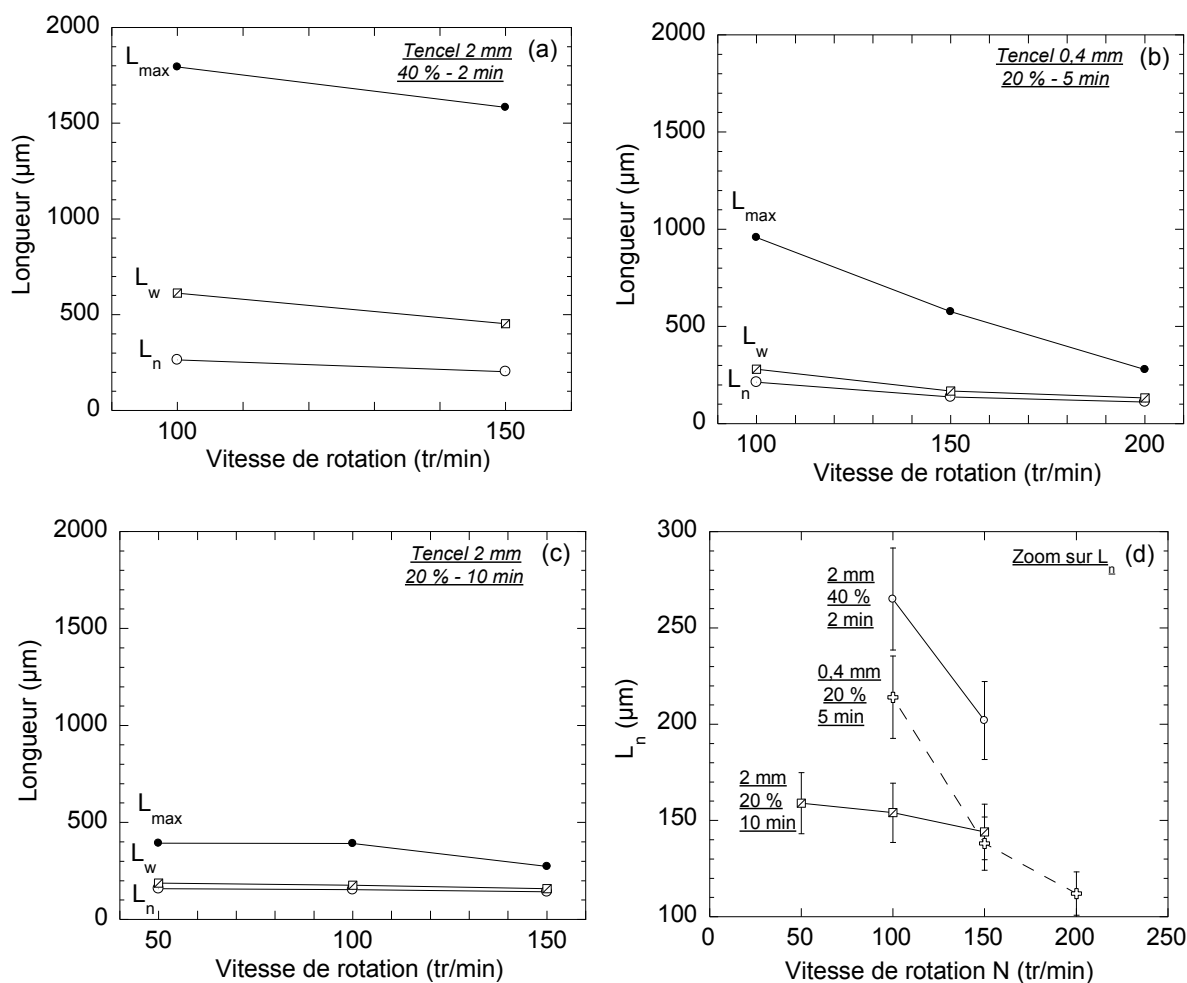


**Figure IV.42.** Influence du temps de mélange sur la distribution des rapports de forme des fibres de lin. Les lignes correspondent aux distributions théoriques de la loi log-normale.

(a) Fibres de lin 2 mm. (b) Fibres de lin 0,5 mm

### ➤ Influence de la vitesse de rotation

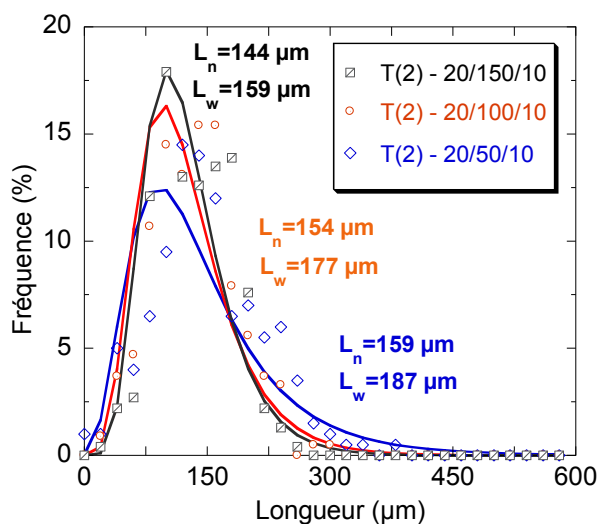
Les évolutions de  $L_n$ ,  $L_w$ ,  $L_{max}$  en fonction de la vitesse de rotation sont montrées sur la Figure IV.43 pour les fibres Tencel® 2 et 0,4 mm. Il apparaît que la vitesse de rotation a une influence sur la longueur finale des fibres pour des temps courts de 5 minutes et moins. D'une façon logique, des conditions plus sévères avec une plus forte vitesse de rotation conduisent à une casse plus importante. Par contre, pour des temps longs, les fibres atteignent une longueur minimale, même pour une faible vitesse de rotation de 50 tr/min. La vitesse de rotation n'a alors pas d'influence sur leurs tailles (dans l'intervalle de vitesses étudié). La longueur moyenne  $L_n$  minimale atteinte pour les Tencel® 2 mm est de l'ordre de 140  $\mu\text{m}$  alors qu'elle avoisine 100  $\mu\text{m}$  pour les Tencel® 0,4 mm mélangées à du PP pendant 5 minutes à 200 tr/min.



**Figure IV.43.** Réduction des longueurs caractéristiques des fibres Tencel® ( $L_{max}$ ,  $L_w$ ,  $L_n$ ) avec la vitesse de rotation pour un temps de mélange donnée. (a) Tencel® 2 mm, 40 %, 2 min. (b) Tencel® 0,4 mm, 20 %, 5 min. (c) Tencel® 2 mm, 200 %, 10 min. (d) Zoom sur les évolutions de  $L_n$  pour les situations présentées en a, b, c

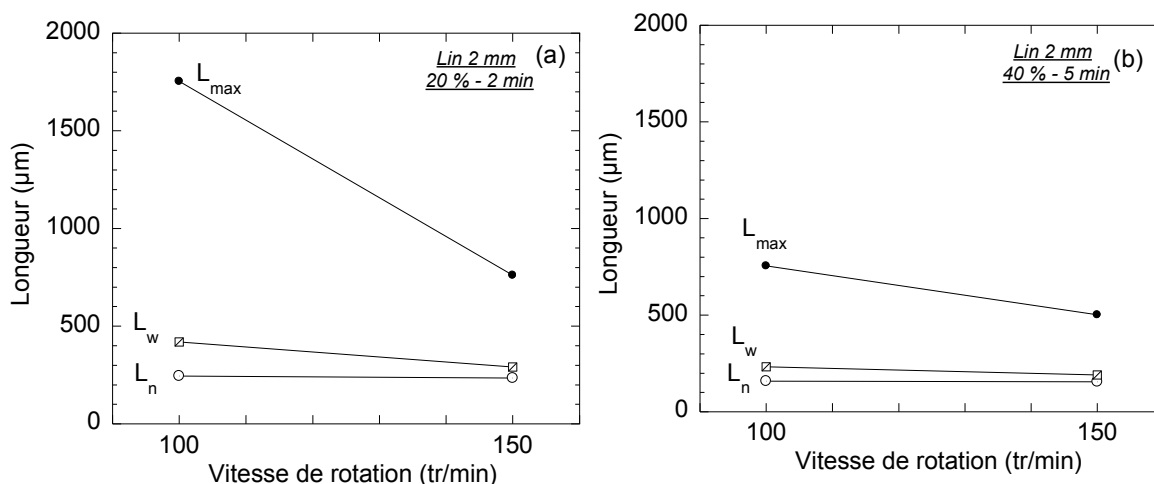
Comme déjà mentionné, les distributions de longueurs des fibres Tencel® 0,4 et 2 mm suivent une loi log-normale pour des temps longs de mélange de 10 minutes. Ces distributions ainsi que les lois log-normale associées sont montrées sur la Figure IV.44 pour trois vitesses de rotation (50, 100 et 150 tr/min). Les conclusions sont les mêmes que pour la Figure IV.43. Pour 10 minutes de mélange, la

vitesse de rotation a très peu d'impact sur les distributions de longueurs des fibres dans les compounds. Toutefois la Figure IV.44 permet d'affiner ces résultats et de montrer que les distributions de longueurs des fibres dans les mélanges réalisés avec des vitesses de rotation plus faibles sont tout de même légèrement décalées vers les plus grandes longueurs.

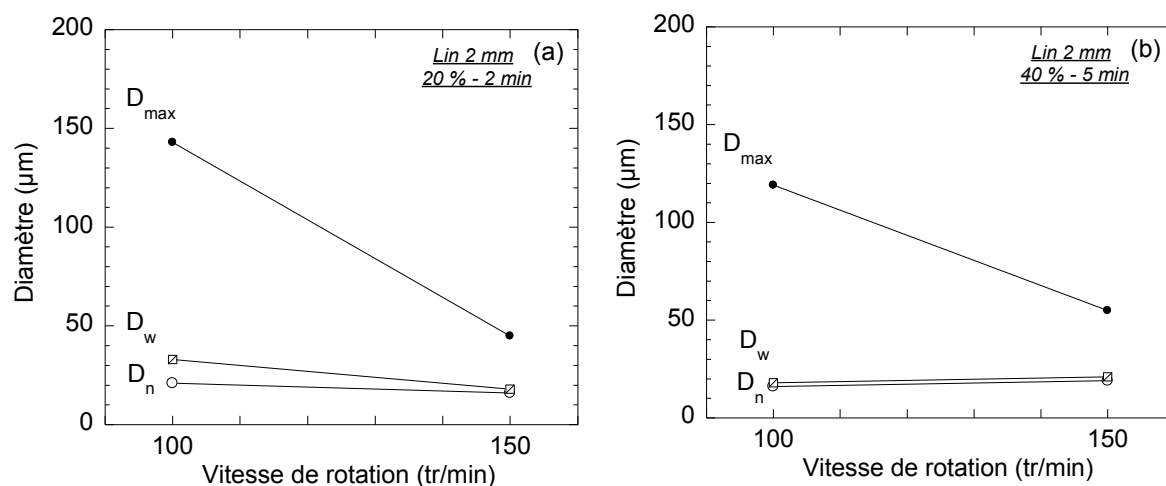


**Figure IV.44.** Influence de la vitesse de rotation sur la distribution de longueurs des fibres Tencel® 2 mm pour un temps de mélange de 10 minutes. Les lignes correspondent aux distributions théoriques de la loi log-normale

Pour les fibres de lin 2 mm, une légère influence de la vitesse de rotation se remarque également puisque la dimension maximale et les dimensions moyennes ont tendance à diminuer lorsque  $N$  évolue de 100 à 150 tr/min (Figures IV.45 et IV.46).

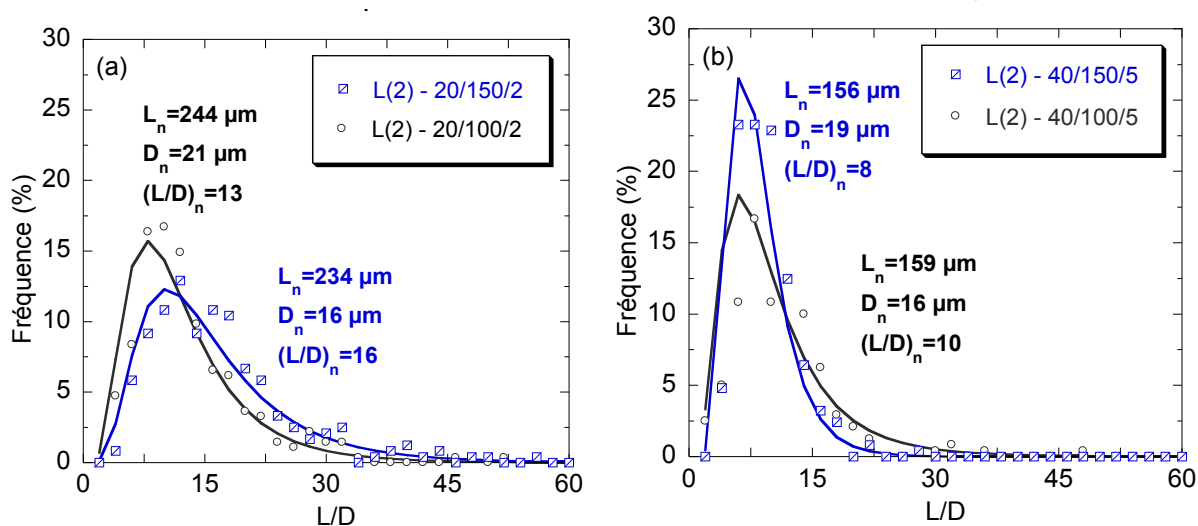


**Figure IV.45.** Réduction des longueurs caractéristiques des fibres de lin 2 mm ( $L_{max}$ ,  $L_w$ ,  $L_n$ ) avec la vitesse de rotation pour un temps de mélange donné. (a) 20 %, 2 minutes. (b) 40 %, 5 minutes



**Figure IV.46.** Réduction des diamètres caractéristiques des fibres de lin ( $D_{max}$ ,  $D_w$ ,  $D_n$ ) avec la vitesse de rotation pour un temps de mélange donné. (a) 20 %, 2 minutes. (b) 40 %, 5 minutes

Pour compléter la remarque précédente, la Figure IV.47 expose les distributions de rapports de forme des fibres de lin 2 mm pour des temps de mélange de 2 minutes et de 5 minutes. Là encore, on voit que les différences sont minimales et que la vitesse de rotation n'a pas d'impact significatif sur les distributions. Comme on l'a observé sur les Figures I.39 et IV.40, les principales évolutions dans les dimensions des fibres se déroulent dès les deux premières minutes et les fibres sont déjà cassées au bout de 2 minutes. Ainsi, il est logique que pour des temps de mélange supérieurs ou égaux à 2 minutes, la vitesse de rotation n'ait que très peu d'influence sur les dimensions des fibres.



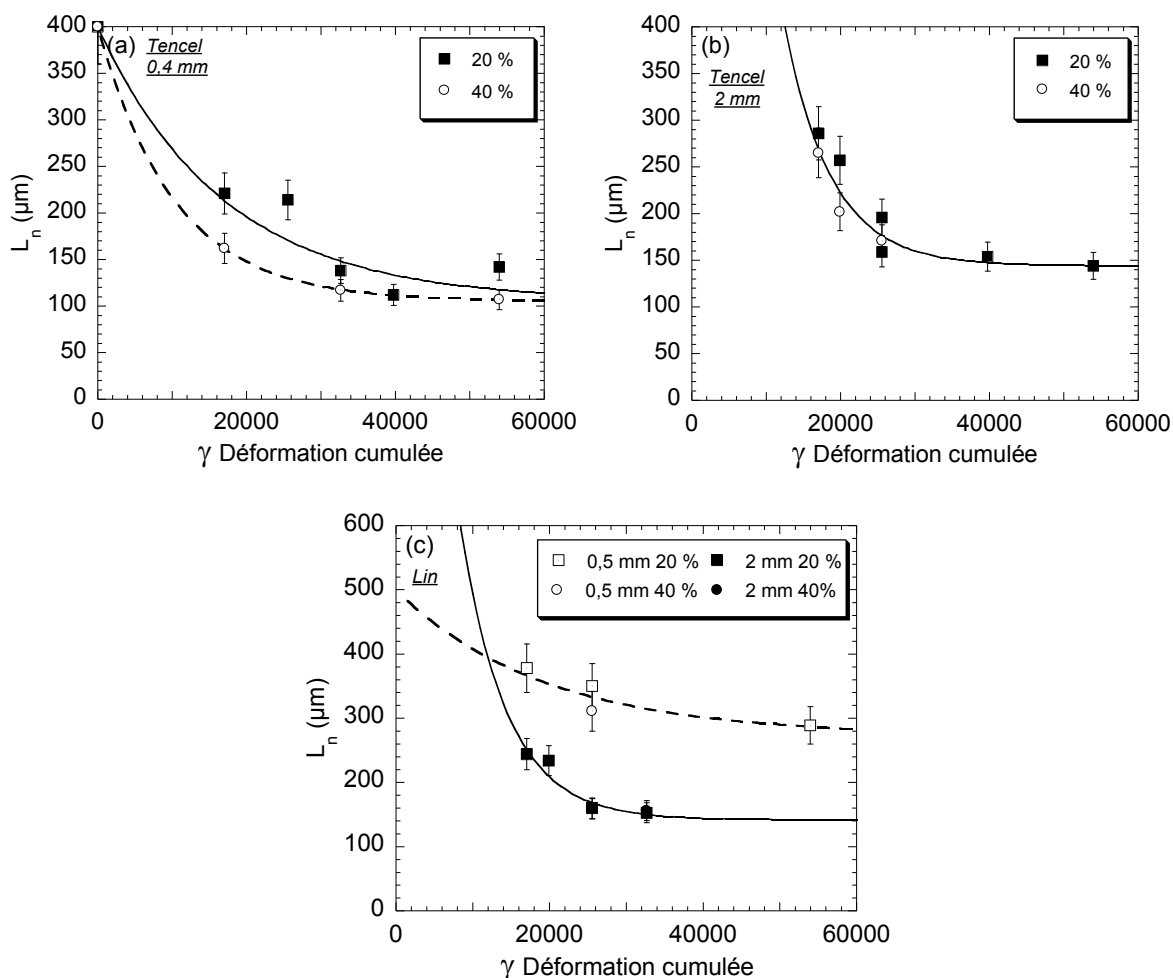
**Figure IV.47.** Influence de la vitesse de rotation sur la distribution de rapports de forme des fibres de lin 2 mm. Les lignes correspondent aux distributions théoriques de la loi log-normale. (a) Temps de mélange de 2 minutes. (b) Temps de mélange de 5 minutes

### ➤ Influence de la déformation cumulée et de l'EMS

Pour les fibres de verre, il a été montré que l'évolution de la longueur moyenne finale des fibres en fonction des conditions opératoires pouvait être modélisée à l'aide des équations de Shon et *al.* (2005), modifiées ensuite par Inceoglu et *al.* (2011). Ces deux modèles et leurs équations ont été mentionnés dans le Chapitre I. Dans le cas du modèle de Shon-Liu-White, l'évolution de  $L_n$  avec la déformation cumulée est donnée sur la Figure IV.48. Le taux de cisaillement est calculé à partir de la vitesse des rotors selon le modèle de Bousmina et *al.* (1999) comme expliqué dans le chapitre III. Ce modèle ne fait pas de différences entre les taux de fibres introduits. Comme on le voit sur la Figure IV.48, ce modèle convient bien au cas des fibres de lin et des fibres Tencel® 2 mm puisque  $L_n$  diminue avec la déformation cumulée  $\gamma$  selon l'équation :

$$L(t) = [L_0 - L_\infty] \exp(-k \times \gamma) + L_\infty \quad [\text{Eq IV.2}]$$

avec  $k$  une constante de casse,  $L_0$  la longueur initiale des fibres,  $L_\infty$  la longueur limite en dessous de laquelle la casse n'est plus possible et  $\gamma$  la déformation cumulée.



**Figure IV.48.** Evolution de la longueur moyenne en nombre des fibres ( $L_n$ ) avec la déformation cumulée. (a)  $L_n$  Tencel® 0,4 mm. (b)  $L_n$  Tencel® 2 mm. (c)  $L_n$  lin 0,5 et 2 mm. Les courbes sont obtenues d'après l'Equation IV.2

Le taux de fibres ne semble pas avoir d'influence sur la longueur moyenne  $L_n$  des fibres Tencel® 2 mm et n'influence pas la constante de casse  $k$ . En revanche, le taux de fibres a un impact pour l'application du modèle dans le cas des fibres Tencel® 0,4 mm. On a vu précédemment que les fibres courtes Tencel® sont moins susceptibles de s'emmêler et de se protéger de la casse. Elles ont un comportement plus proche des fibres de verre, pour lesquelles aussi la constante de casse  $k$  dépend du taux de fibres. Comme les fibres de verre, les fibres Tencel® 0,4 mm cassent davantage pour un taux de fibre plus important. Dans leur cas, les concentrations 20 et 40 % doivent être modélisées de façon distincte (ce qui est fait pour les fibres de verre). La diminution de  $L_n$  est davantage marquée en début d'expérience. Puis, il se forme un plateau et  $L_n$  se stabilise pour toutes les fibres à partir d'une déformation cumulée de l'ordre de 30000 – 40000.

Les valeurs de la longueur infinie  $L_\infty$  et du taux de casse  $k$  sont données dans le Tableau IV.8. Les fibres plus longues ont une valeur de taux de casse plus importante mais ces constantes de casse restent très similaires entre les fibres Tencel® et les fibres de lin.

**Tableau IV.8.** Constantes de casse et longueurs infinies estimées par le modèle de Shon-Liu-White (2005)

Modèle de Shon-Liu-White	Constante de casse $k$	Longueur infinie $L_\infty$ (μm)	Somme des carrés des erreurs
Tencel® 0,4 mm (20 %)	$5,9 \cdot 10^{-5}$	105	$1,1 \cdot 10^{-1}$
Tencel® 0,4 mm (40 %)	$9,7 \cdot 10^{-5}$	105	$3,5 \cdot 10^{-5}$
Tencel® 2 mm (20 et 40 %)	$1,6 \cdot 10^{-4}$	144	$5,7 \cdot 10^{-2}$
Lin 0,5 mm (20 et 40 %)	$5,3 \cdot 10^{-5}$	275	$8,3 \cdot 10^{-3}$
Lin 2 mm (20 et 40 %)	$1,7 \cdot 10^{-4}$	142	$1,9 \cdot 10^{-2}$

On retrouve aussi ce qui a été dit précédemment : le taux de casse est plus important pour les fibres Tencel® 0,4 mm lorsque leur concentration est plus forte, égale à 40 % en masse. Dans ce cas, la constante  $k$  dépend aussi du taux de fibres. Une autre constante  $k_l$  peut être définie pour ne plus dépendre que du type de fibre et non du taux de fibres :

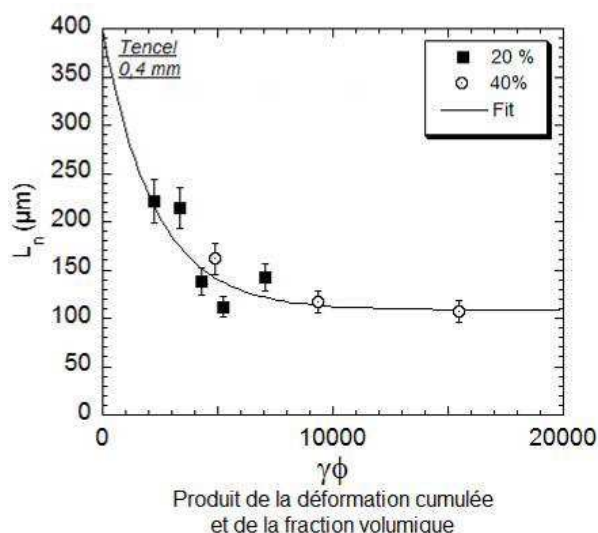
$$L(t) = [L_0 - L_\infty] \exp(-k_l \times \phi \times \gamma) + L_\infty \quad [\text{Eq IV.3}]$$

L'évolution de  $L_n$  avec le produit de la déformation cumulé par la fraction volumique  $\phi$  en fibres est donnée sur la Figure IV.49. La nouvelle constante de casse  $k_l$  prend alors la valeur  $4,5 \cdot 10^{-4}$ .

Inceoglu et *al.* (2011) ont proposé une variante du modèle de Shon-Liu-White en remplaçant le paramètre de déformation cumulée par l'énergie mécanique spécifique ( $EMS$ ) :

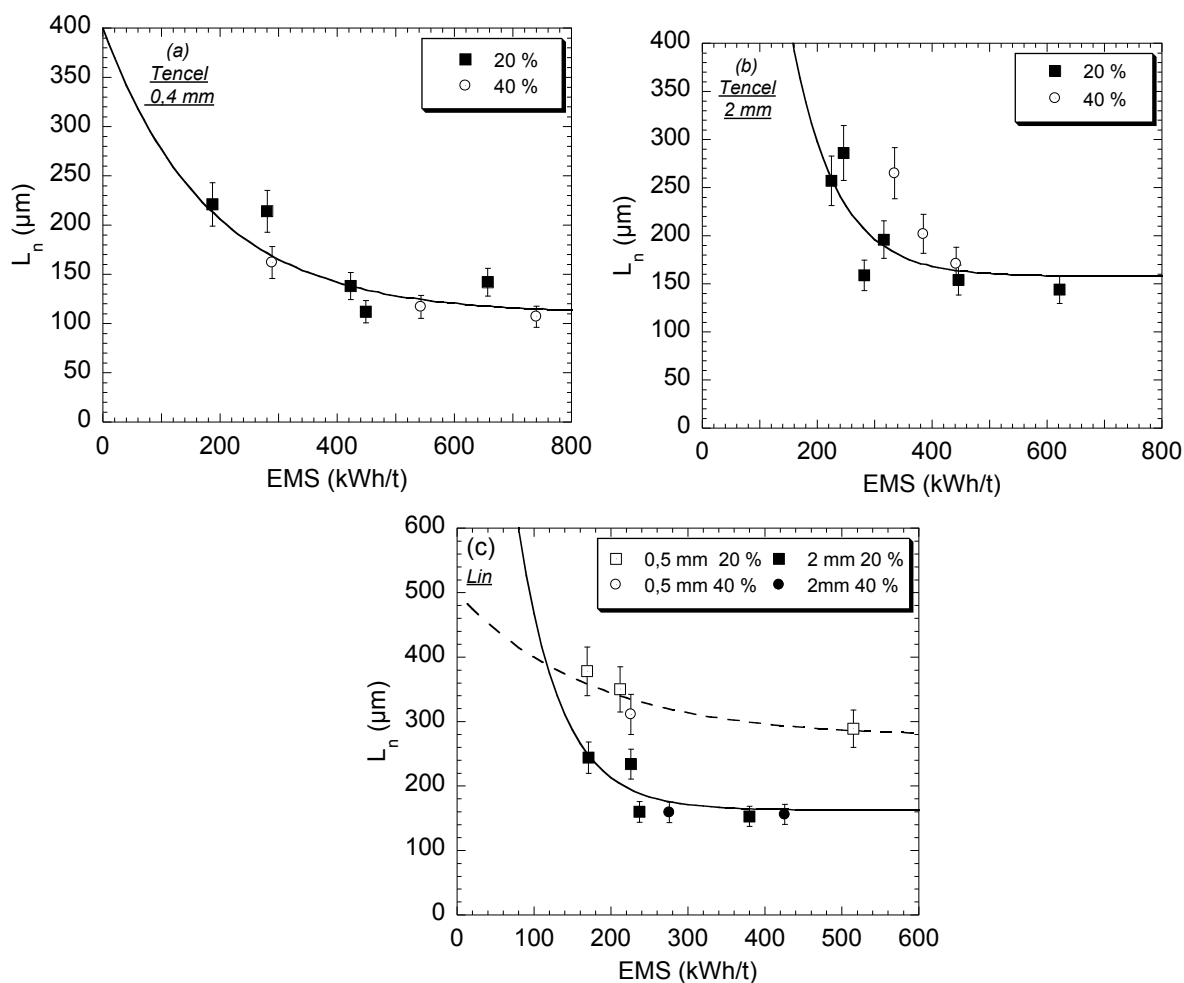
$$L(t) = [L_0 - L_\infty] \exp(-k' EMS) + L_\infty \quad [\text{Eq IV.4}]$$

Cette fois, il est tenu compte du taux de fibres dans le paramètre  $EMS$ , car l' $EMS$  est plus importante pour un taux de fibre plus fort du fait d'une viscosité plus élevée. De plus, le modèle de Shon-Liu-White ne fonctionne pas si une contrainte minimale n'a pas été dépassée (matrice pas assez visqueuse ou vitesse de rotation trop faible). Le modèle avec l' $EMS$ , au contraire, s'est révélé très adapté pour la description de ces cas.



**Figure IV.49.** Evolution de la longueur moyenne en nombre des fibres Tencel® 0,4 mm ( $L_n$ ) avec le produit de la déformation cumulée par la fraction volumique en fibres. La courbe est obtenue d'après l'Equation IV.3.

L'évolution de  $L_n$  avec l'EMS est représentée sur la Figure IV.50. Les valeurs de la longueur infinie  $L_\infty$  et du taux de casse  $k'$  sont données par le Tableau IV.9.



**Figure IV.50.** Evolution de la longueur moyenne en nombre des fibres ( $L_n$ ) avec l'EMS. (a)  $L_n$  Tencel® 0,4 mm. (b)  $L_n$  Tencel® 2 mm. (c)  $L_n$  lin 0,5 et 2 mm. Les courbes sont obtenues d'après l'Equation IV.4



**Tableau IV.9.** Constantes de casse et longueurs infinies estimées par le modèle de Inceoglu et *al.* (2011)

<b>Modèle de Inceoglu et <i>al.</i></b>	Constante de casse $k'((kWh.t)^{-1})$	Longueur infinie $L_{\infty}$ ( $\mu m$ )	Somme des carrés des erreurs
Tencel <sup>®</sup> 0,4 mm	$5,2 \cdot 10^{-3}$	105	$1,2 \cdot 10^{-1}$
Tencel <sup>®</sup> 2 mm	$1,3 \cdot 10^{-2}$	144	$5,2 \cdot 10^{-1}$
Lin 0,5 mm	$5,9 \cdot 10^{-3}$	275	$9,4 \cdot 10^{-3}$
Lin 2 mm	$1,8 \cdot 10^{-2}$	142	$8,0 \cdot 10^{-2}$

En général, on retrouve les mêmes conclusions que précédemment. Cette fois, le plateau où  $L_n$  se stabilise est atteint autour d'une valeur de l'EMS de 400-500 kWh/t pour les fibres Tencel<sup>®</sup> et de 300-400 kWh/t pour les fibres de lin. D'une manière générale, ce nouveau modèle est moins en accord avec les résultats expérimentaux que le modèle de Shon-Liu-White, surtout pour les fibres plus flexibles Tencel<sup>®</sup> 2 mm. Vu que la matrice PP est relativement visqueuse (indice de fluidité de 6 g /10 min), le niveau minimal de contraintes pour que le modèle de Shon-Liu-White fonctionne est vraisemblablement atteint. Ce modèle permet donc de traduire l'évolution de la longueur finale des fibres cellulosiques aussi bien que pour les fibres de verre. Par contre, le modèle avec l'EMS fonctionne moins bien, probablement dû au fait que les fibres cellulosiques sont flexibles et qu'elles sont plus susceptibles de s'entremêler et de moins casser à forte concentration. Ainsi, il semblerait dans notre cas que le taux de fibres n'influence pas la casse des fibres cellulosiques, à moins qu'elles ne soient très courtes et plus rigides. Les résultats sur l'influence du taux de fibres sont controversés dans la littérature pour les fibres cellulosiques [Terenzi et *al.* (2007), Le Marrec (2011), Le Moigne et *al.* (2011)]. Le Marec (2011) a lui aussi conclu dans sa thèse que le modèle de Shon-Liu-White permettait de mieux décrire l'évolution de  $L_n$  (comparé au modèle avec l'EMS) pour des fibres très courtes et pures en cellulose (comme les Tencel<sup>®</sup>) dans une matrice PLA (compoundage au mélangeur interne).

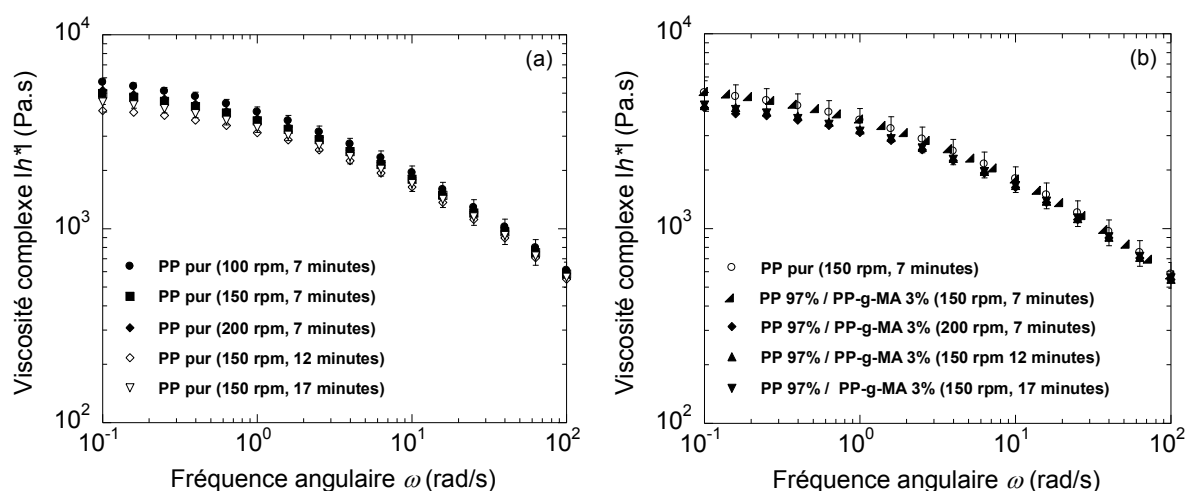
Les constantes de casse  $k'$  des fibres Tencel<sup>®</sup> 2 mm et des fibres de lin 2 mm se trouvent être similaires à la constante de casse ( $2 \cdot 10^{-2} (kWh.t)^{-1}$ ) déterminée par Inceoglu et *al.* (2011) pour décrire le comportement de fibres de verre 3,4 mm lors de leur mélange avec une matrice polyamide dans le même mélangeur interne que dans notre étude. En revanche, la longueur  $L_{\infty}$  qui représente la plus petite longueur à laquelle la fibre ne peut plus se casser se trouve être autour de 350  $\mu m$  pour les fibres de verre contre 170  $\mu m$  pour les fibres Tencel<sup>®</sup> et les fibres de lin 2 mm. Toutefois, il s'agit de la longueur moyenne pondérée ( $L_w$ ) pour le cas des fibres de verre [Inceoglu et *al.* (2011)] alors qu'il est question de la longueur moyenne en nombre ( $L_n$ ) dans notre cas. En effet, les résultats sur les  $L_w$  étant moins répétables avec l'analyse de 200-300 fibres (cf partie III.5.1), il a été choisi d'analyser les résultats plutôt en considérant la longueur moyenne en nombre  $L_n$  des fibres. Les longueurs minimales  $L_{\infty}$  déduites de cette variante du modèle de Shon-Liu-White sont très proches de celles approximées par le modèle initial.

### III.6 Propriétés rhéologiques des composites

Cette partie se focalise essentiellement sur la viscosité des composites préparés avec les fibres Tencel® et les fibres de lin. L'objectif principal est de mieux comprendre comment la viscosité de ces composites évolue et d'établir des corrélations avec les tailles finales des fibres dans les compounds.

Cette étude a également permis d'extraire les paramètres rhéologiques caractéristiques de ces composites afin d'alimenter le logiciel d'extrusion bivis Ludovic® qui sera utilisé dans le Chapitre V. Les modélisations via ce logiciel donneront accès à l'énergie mécanique spécifique, aux déformations cumulées et aux temps de séjour auxquels ont été soumises les fibres pendant l'extrusion. La démarche sera alors détaillée dans le Chapitre V. Le domaine de viscoélasticité linéaire a été déterminé par des balayages en déformation. Une déformation de 1 % a été choisie pour les balayages en fréquences afin de s'assurer de rester dans ce domaine et d'être en dessous de la déformation critique. Le comportement rhéologique des composites s'est révélé être stable dans le temps à une température de 180 °C lors de balayages sous azote pendant une heure à une déformation de 1 %.

Il a également été vérifié que la viscosité du PP demeure la même après l'ajout de 3 % en masse d'agent de couplage PP-g-MA et que cette viscosité n'est que peu impactée par les conditions de mélange (Figure IV.51). Ainsi, on pourra considérer que les résultats présentés par la suite résultent de la structure des compounds (dispersion et morphologies des fibres...) et ne sont pas perturbés par un éventuel changement de viscosité de la matrice qui aurait pu se produire pour des conditions de mélange plus sévères. En revanche dans les compounds, la concentration en PP-g-MA est plus importante par rapport à la masse de PP (respectivement 4 et 5 % pour 20 et 40 % de fibres).



**Figure IV.51.** Influence des conditions de mélange sur la viscosité complexe du PP pur et du PP mélangé à l'agent couplage PP-g-MA (3 % en masse). Balayage en fréquence en rhéologie plan plan pour une déformation  $\gamma = 1$  % (domaine linéaire) et une température  $T = 180$  °C

Comme on le verra par la suite, les courbes de viscosité complexe des composites (Tencel® et lin) sont différentes de celles du PP pur, pour lequel il n'est pas observé de seuil d'écoulement. Le PP a un comportement rhéofluidifiant de type Carreau-Yasuda, typique des polymères thermoplastiques enchevêtrés, caractérisé par un plateau newtonien aux basses fréquences (zone terminale) et une diminution de la viscosité lorsque la fréquence augmente.

Au contraire, la viscosité des composites présente dans la majorité des cas un seuil d'écoulement et le comportement n'est plus newtonien à basse fréquence. C'est pour cela qu'il a été choisi d'utiliser une loi de Carreau-Yasuda avec une contrainte seuil afin de décrire au mieux le comportement rhéologique de ces composites :

$$|\eta(\omega)| = \frac{\sigma_0}{\omega} + \eta_0 \cdot \left[1 + (\lambda \cdot \omega)^a\right]^{\frac{m-1}{a}} \quad [\text{Eq IV.5}]$$

avec  $\sigma_0$  la contrainte seuil (MPa),  $\omega$  la fréquence angulaire ( $\text{rad.s}^{-1}$ ),  $\lambda$  le temps caractéristique (s),  $\eta_0$  la viscosité du plateau newtonien (Pa.s),  $a$  le parameter Yasuda et  $m$  l'indice de pseudoplasticité qui décrit la région rhéofluidifiante.

La loi de Carreau-Yasuda avec une contrainte seuil a été déjà utilisée, notamment pour décrire le comportement de copolymères bloc polypropylène [Berzin et al. (2001)], de nanocomposites polypropylène chargés par des argiles [Lertwimolnun et Vergnes (2005), Domenech et al. (2013)] et de composites polypropylène renforcés par des fibres de chanvre [Twite-Kabamba et al. (2009)], ainsi que par des fibres de lin et de sisal [Le Moigne et al. (2013)].

Lorsque la valeur de la contrainte seuil  $\sigma_0$  augmente, on observe un comportement de type pseudo-solide (également appelé comportement de fluide à seuil) de plus en plus marqué aux basses fréquences. La contrainte seuil est une donnée très intéressante dans le sens où elle permet de quantifier le niveau de dispersion des charges/fibres dans la matrice. Dans notre cas, il va être utile de l'étudier afin de mieux comprendre comment les fibres s'arrangent dans le compound et dans quelle mesure leurs dimensions finales ont un impact sur la viscosité.

Les liens complexes entre le comportement rhéologique des composites et leur structure place la rhéométrie comme un outil très important de la caractérisation structurale de tels systèmes. De nombreuses études sont consacrées aux relations de la rhéologie des suspensions avec la concentration en fibres ainsi qu'avec l'orientation et la géométrie des fibres. Le comportement visqueux est en effet déterminé par la nature des interactions entre les fibres.

Un paramètre utilisé pour décrire la rhéologie des suspensions de fibres est le produit entre le nombre de fibres par unité de volume et la longueur au cube de ces fibres ( $nL^3$ ) [Batchelor (1971), Doi et Edwards (1978)]. Cette quantité représente le nombre de fibres dans le domaine balayé par la rotation d'une fibre selon son axe mineur et prend l'expression suivante :

$$nL^3 = \phi_m \frac{\rho_m}{\rho_f} \left(\frac{L}{D}\right)^2 \frac{4}{\pi} \quad [\text{Eq IV.6}]$$

avec  $n$  le nombre de fibres par unité de volume,  $\phi_m$  la fraction massique de fibres,  $L$  la longueur des fibres,  $D$  le diamètre des fibres,  $\rho_m$  la densité de la matrice et  $\rho_f$  la densité des fibres.

Le nombre de particules par unité de volume  $n$  est donné par l'équation :

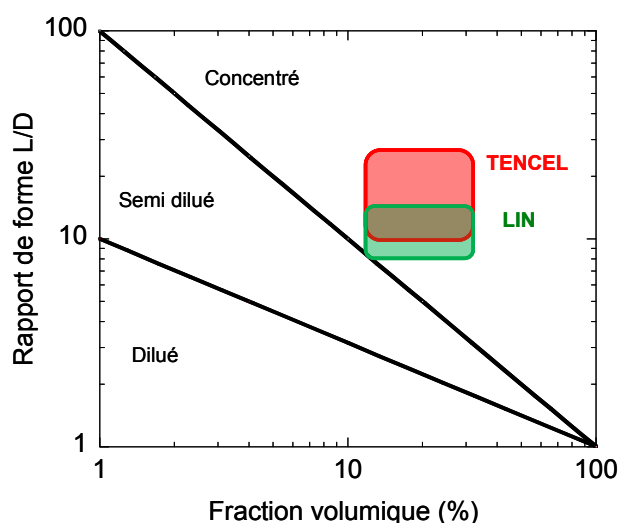
$$n = \frac{1}{hL^2} \quad [\text{Eq IV.7}]$$

avec  $h$  la distance entre deux fibres et  $L$  la longueur des fibres.

La concentration des suspensions de fibres peut ainsi être divisée en trois régimes :

- régime dilué : chaque fibre est libre de bouger et ses mouvements ne sont pas restreints par d'autres fibres. Théoriquement, ceci est possible seulement si la distance moyenne entre deux fibres est supérieure à leur longueur ( $h > L$ ). Cette contrainte peut être mathématiquement représentée avec l'équation  $nL^3 < 1$ .
- régime semi-dilué : la rotation libre de chaque fibre est restreinte par les autres fibres, mais les collisions demeurent rares dans ce régime et l'on estime que la distance entre les fibres est comprise entre leur diamètre et leur longueur ( $d < h < L$ ). On a ainsi l'inégalité suivante :  $1 < nL^3 < LID$ .
- régime concentré : les propriétés dynamiques des composites commencent à être affectées sévèrement par les interactions fibres-fibres et cela mène à un comportement rhéologique de type solide. Cela se produit lorsque la distance entre deux fibres est de l'ordre de leur diamètre ( $h < d$ ). Cette limite peut être représentée par  $nL^2D > 1$ .

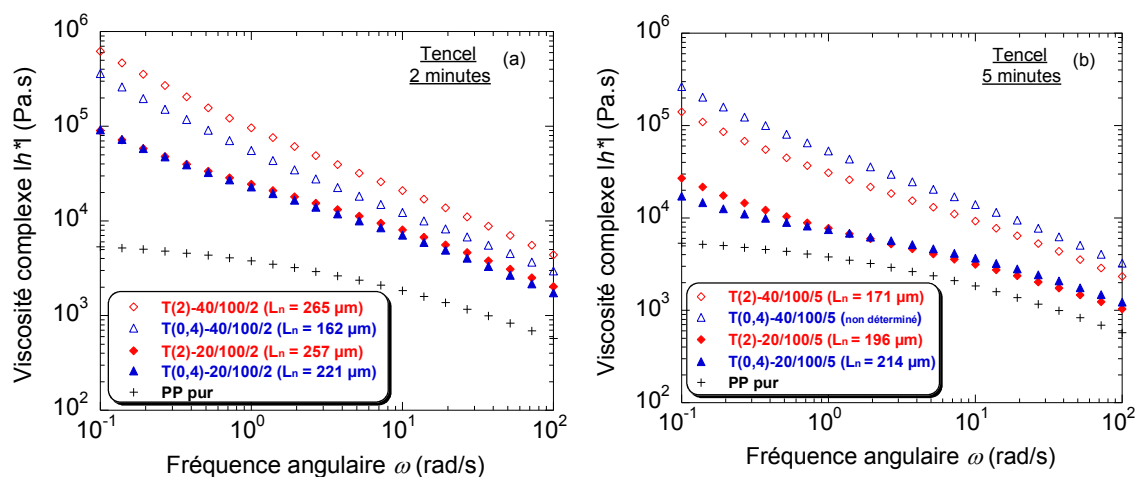
Les trois modes de concentration possibles en fonction la concentration volumique en fibres et du rapport de forme des fibres sont représentés sur la Figure IV.52. Les rapports de forme moyens de 8 à 16 obtenus pour les fibres de lin et de 11 à 29 pour les fibres Tencel® placent dans le régime concentré nos composites renforcés avec 20 et 40 % en masse de fibres (soit respectivement 13 et 29 % en volume).



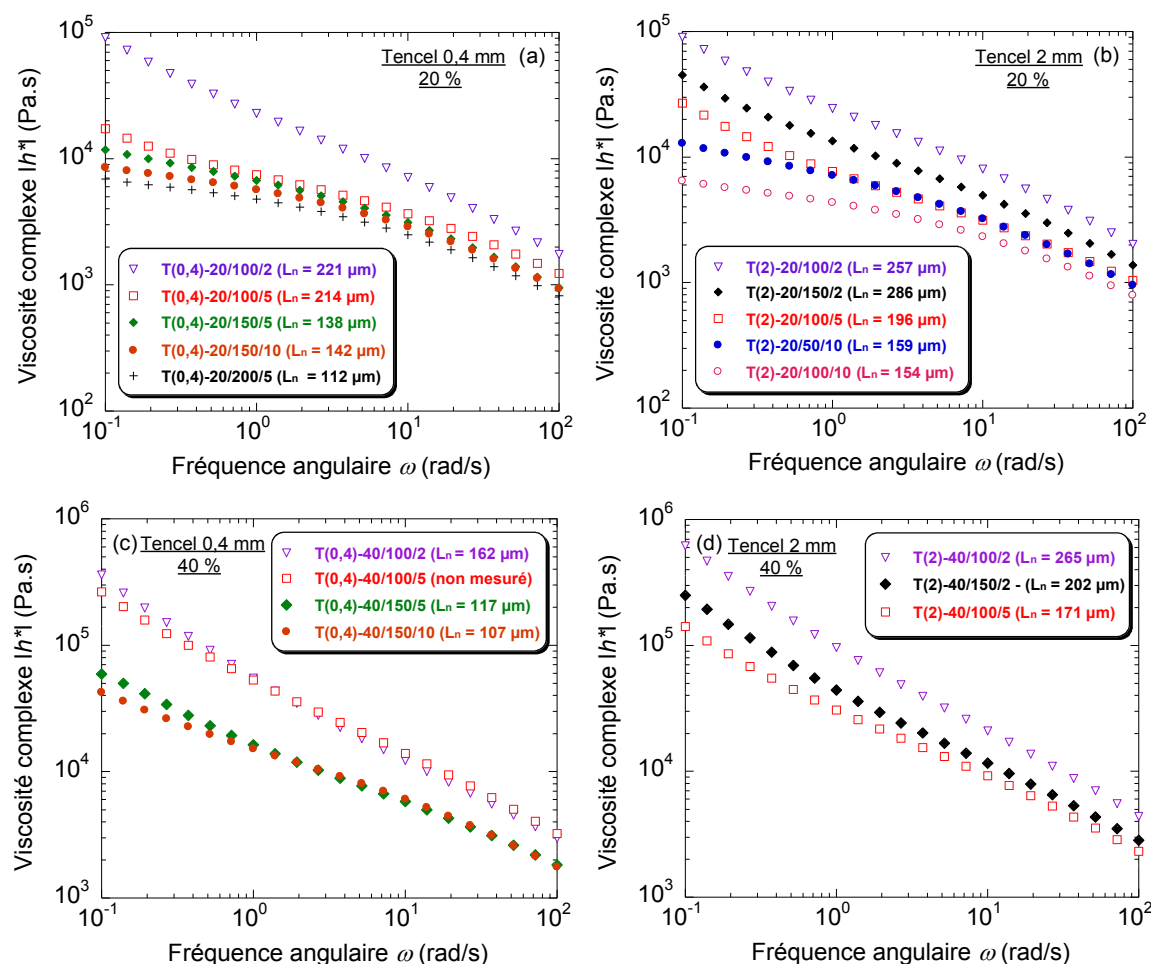
**Figure IV.52.** Régimes de concentration en fonction de la concentration volumique en fibres et du rapport de forme des fibres dans le composite

### III.6.1 Composites renforcés par des fibres Tencel®

Les évolutions de la viscosité complexe des composites préparés avec des fibres Tencel® lors d'un balayage en fréquence ( $\gamma = 1\%$  et  $T = 180\text{ °C}$ ) sont présentées sur les Figures IV.53 et IV.54. La première figure montre l'influence de la concentration en fibres et de leur taille initiale sur la viscosité des composites pour deux temps de mélange (2 minutes et 5 minutes). La deuxième figure inspecte davantage de conditions de mélange pour chacun des taux de fibres ajoutés afin d'étudier de façon plus précise l'impact des dimensions finales des fibres sur la viscosité.



**Figure IV.53.** Influence de la concentration et de la taille initiale des fibres sur les viscosités des composites chargés avec des fibres Tencel®. Balayage en fréquence en rhéologie plan plan pour une déformation  $\gamma = 1 \%$  ( $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ). (a) Temps de mélange de 2 minutes. (b) Temps de mélange de 5 minutes



**Figure IV.54.** Influence de la longueur finale en nombre ( $L_n$ ) des fibres sur les viscosités des composites. Balayage en fréquence en rhéologie plan-plan pour une déformation  $\gamma = 1 \%$  ( $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ). (a) Composites chargés à 20 % de fibres Tencel® 0,4 mm. (b) Composites chargés à 20 % de fibres Tencel® 2 mm. (c) Composites chargés à 40 % de fibres Tencel® 0,4 mm. (d) Composites chargés à 40 % de fibres Tencel® 2 mm

De façon prévisible et comme pour toutes les suspensions, l'ajout des fibres Tencel® favorise l'augmentation de la viscosité, indépendamment de leur morphologie et de leur flexibilité (Figure IV.53). Plus la teneur en fibres est élevée, plus la viscosité des composites est importante, avec une hausse plus prononcée à basse fréquence. Ainsi, pour 2 minutes de mélange à 100 tr/min, la viscosité atteint 90 kPa.s pour 20 % de fibres et 620 kPa.s pour 40 % de fibres pour une fréquence angulaire de 0,1 rad/s (alors que la matrice PP/agent couplant a une viscosité de 5 kPa.s pour un cisaillement équivalent). Pour 5 minutes à 100 tr/min, la viscosité chute cette fois à 45 kPa.s et à 250 kPa.s respectivement pour 20 et 40 % de fibres. Cela laisse présager une certaine influence des conditions de mélange comme on va le voir par la suite avec l'analyse de la Figure IV.54. Ce comportement reste similaire au comportement des suspensions à fibres de verre et ne permet pas de montrer la spécificité des fibres végétales comme la flexibilité. La majorité des études rhéologiques qui traitent des fibres végétales s'intéresse d'ailleurs essentiellement à l'influence de la concentration et n'aborde pas les effets de la flexibilité des fibres, ni de leur dimension.

La taille initiale des fibres Tencel® ne semble avoir que très peu d'influence sur la viscosité des composites (Figure IV.53). En fait, les différences observées semblent résulter davantage de la longueur finale des fibres. Ainsi, pour une concentration de 20 % en fibres, les longueurs finales des fibres initiales de 2 et 0,4 mm sont similaires et les courbes de viscosité se superposent. En revanche, pour un taux de fibres de 40 % (2 minutes à 100 tr/min), les composites réalisés avec des fibres initiales de 2 mm ont une viscosité légèrement plus importante, ce qui s'explique par des fibres restées plus longues dans les compounds (les fibres initiales de 2 mm ont une longueur moyenne de 265  $\mu\text{m}$  contre 162  $\mu\text{m}$  pour les fibres initiales de 0,4 mm). Pour 40 % de fibres ajoutées dans des conditions plus sévères (5 minutes à 100 tr/min), c'est cette fois le compound avec les fibres initiale de 0,4 mm qui a une viscosité légèrement plus importante (tailles finales non déterminées).

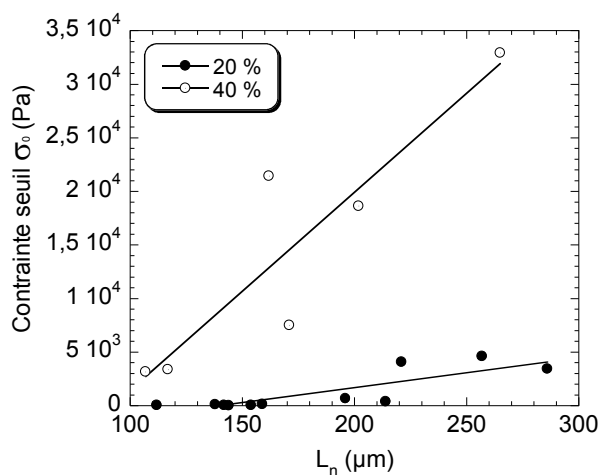
Il apparaît sur la Figure IV.54 que les longueurs finales des fibres dans les compounds conditionnent effectivement le comportement visqueux des composites, quelle que soit la longueur initiale des fibres. Cette influence est davantage prononcée aux basses fréquences avec une hausse plus importante de la viscosité et un seuil d'écoulement plus marqué pour des conditions plus douces de mélange et avec des fibres demeurées plus longues. Pour un taux de fibres de 20 % et pour des conditions plus sévères, il n'y a pratiquement pas de seuil d'écoulement.

Le comportement observé sur les Figures IV.53 et IV.54 est typique pour ce type de composites et a été expliqué par l'apparition d'une structure de réseau. Ces courbes ont été modélisées par la loi de Carreau-Yasuda à seuil. Les cinq variables du modèle de Carreau-Yasuda à seuil (Eq IV.5) ont été ajustés grâce au tableur du logiciel Excel® afin de trouver la meilleure concordance possible avec les données expérimentales. La somme des erreurs carrées entre les points calculés et les points expérimentaux a toujours été inférieure à  $10^{-3}$  pour tous les cas étudiés. Ces résultats sont présentés dans le Tableau IV.10.

**Tableau IV.10.** Paramètres de la loi de Carreau-Yasuda obtenus pour les composites préparés avec des fibres Tencel® et longueurs moyennes des fibres après compoundage

<i>Mélangeur interne</i>	<i>Paramètres Carreau-Yasuda</i>					<i>L<sub>n</sub> (μm)</i>
	<i>σ<sub>0</sub> (Pa)</i>	<i>η<sub>0</sub> (Pa.s)</i>	<i>λ (s)</i>	<i>m</i>	<i>a</i>	
T(2)-20/100/2	4,61 10 <sup>3</sup>	3,91 10 <sup>4</sup>	0,186	0,143	0,355	257
T(2)-20/150/2	3,42 10 <sup>3</sup>	1,92 10 <sup>4</sup>	0,346	0,308	0,534	286
T(2)-20/100/5	6,59 10 <sup>2</sup>	1,11 10 <sup>4</sup>	0,371	0,369	0,630	196
T(2)-20/50/10	1,39 10 <sup>2</sup>	9,32 10 <sup>3</sup>	0,058	0,064	0,391	159
T(2)-20/100/10	3,71 10 <sup>1</sup>	5,60 10 <sup>3</sup>	0,047	0,162	0,432	154
T(2)-20/150/10	2,21 10 <sup>1</sup>	5,52 10 <sup>3</sup>	0,033	0,065	0,421	144
T(2)-40/100/2	3,29 10 <sup>4</sup>	2,91 10 <sup>5</sup>	0,369	0,168	0,222	265
T(2)-40/150/2	1,86 10 <sup>4</sup>	4,90 10 <sup>4</sup>	0,107	0,153	0,356	202
T(2)-40/100/5	7,48 10 <sup>3</sup>	2,11 10 <sup>4</sup>	0,228	0,317	0,524	171
T(0,4)-20/100/2	4,07 10 <sup>3</sup>	4,33 10 <sup>4</sup>	0,466	0,233	0,372	221
T(0,4)-20/100/5	3,92 10 <sup>2</sup>	5,45 10 <sup>3</sup>	0,171	0,341	0,572	214
T(0,4)-20/150/5	1,03 10 <sup>2</sup>	1,07 10 <sup>4</sup>	0,050	0,031	0,393	138
T(0,4)-20/200/5	3,31 10 <sup>1</sup>	7,00 10 <sup>3</sup>	0,053	0,093	0,399	112
T(0,4)-20/150/10	2,28 10 <sup>1</sup>	6,09 10 <sup>3</sup>	0,039	0,060	0,404	142
T(0,4)-40/100/2	2,1 10 <sup>4</sup>	2,03 10 <sup>4</sup>	0,213	0,383	0,912	162
T(0,4)-40/100/5	1,50 10 <sup>4</sup>	7,09 10 <sup>4</sup>	0,310	0,216	0,379	-
T(0,4)-40/150/5	3,37 10 <sup>3</sup>	1,73 10 <sup>4</sup>	0,007	0,195	0,208	117
T(0,4)-40/150/10	3,15 10 <sup>3</sup>	4,96 10 <sup>4</sup>	0,171	0,418	0,152	107

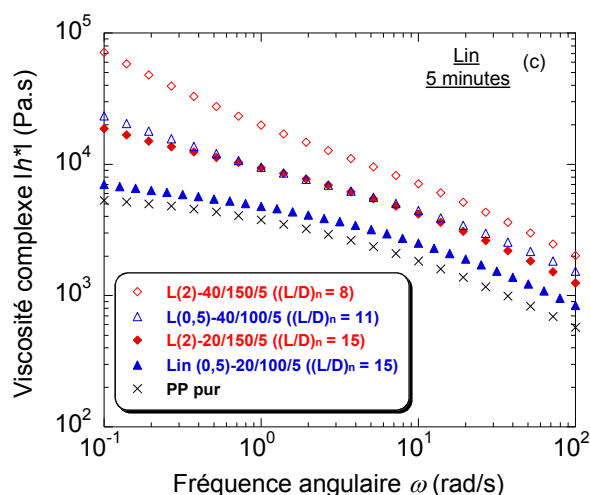
La Figure IV.55 représente l'évolution de la contrainte seuil  $\sigma_0$  en fonction de la longueur moyenne en nombre des fibres dans les compounds. Plus les fibres sont nombreuses et plus elles sont longues (donc flexibles), plus le réseau formé est important et plus la contrainte au seuil d'écoulement augmente. La formation d'une structure de réseau à faible taux de cisaillement dépend donc du régime de concentration mais aussi de la flexibilité comme l'ont déjà observé Keshtar et al. (2009). Pour 20 % de fibres, la viscosité des composites commence à présenter une contrainte seuil lorsque les fibres ont une longueur moyenne finale supérieure à 200 μm. En dessous de cette taille, les interactions fibres-fibres sont moins importantes et l'on se situe probablement entre un régime semi-dilué et un régime concentré.



**Figure IV.55.** Evolution de la contrainte seuil des composites en fonction de la longueur moyenne en nombre ( $L_n$ ) des fibres Tencel® dans les compounds

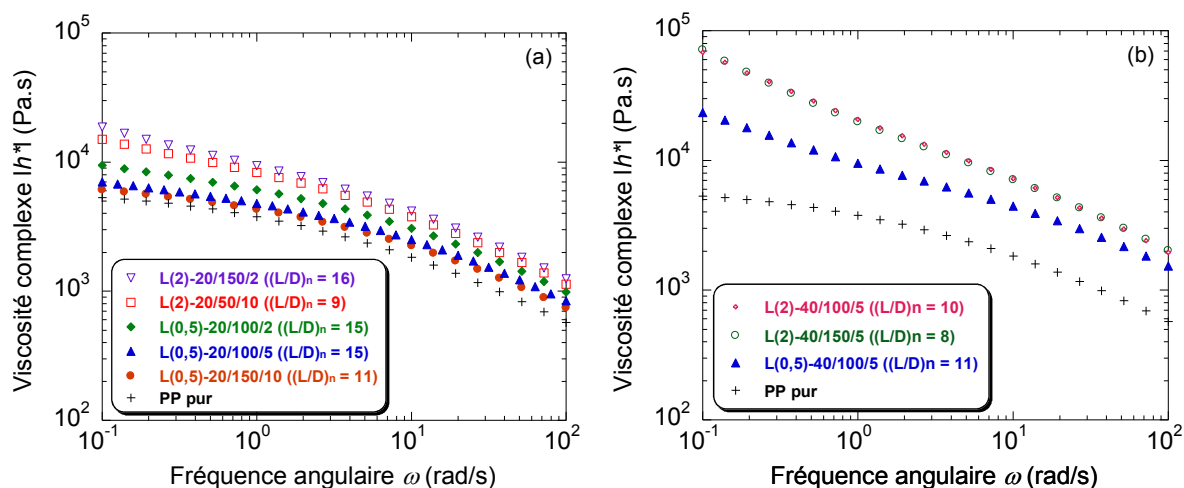
### III.6.2 Composites renforcés par des fibres de lin

Les évolutions de la viscosité complexe des composites préparés avec des fibres de lin lors d'un balayage en fréquence ( $\gamma = 1\%$  et  $T = 180\text{ °C}$ ) sont présentées sur les Figures IV.56 et IV.57. La première figure montre l'influence de la concentration en fibres et de leur taille initiale sur la viscosité des composites pour 5 minutes de mélange. La deuxième figure inspecte davantage les conditions de mélange pour chacun des taux de fibres ajoutés afin d'étudier de façon plus précise l'impact des dimensions finales des fibres sur la viscosité.



**Figure IV.56.** Influence de la concentration et de la taille initiale des fibres sur les viscosités des composites chargés avec du lin. Balayage en fréquence en rhéologie plan-plan pour une déformation  $\gamma = 1\%$  ( $T = 180\text{ °C}$ )





**Figure IV.57.** Influence de la longueur initiale des fibres et de leur rapport de forme final moyen  $((L/D)_n)$  sur les viscosités des composites. Balayage en fréquence en rhéologie plan-plan pour une déformation  $\gamma = 1 \%$  ( $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ). (a) Composites chargés à 20 % en fibres de lin de 0,5 et 2 mm. (b) Composites chargés à 40 % en fibres de lin de 0,5 mm et 2 mm

Comme pour les composites chargés par des fibres Tencel<sup>®</sup>, plus le taux de fibres de lin est important, plus cela provoque l'augmentation de la viscosité des composites (Figure IV.56).

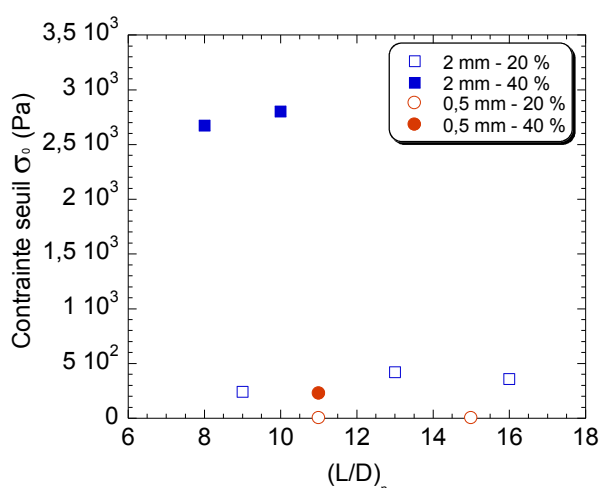
En revanche, contrairement au cas des fibres Tencel<sup>®</sup>, la taille initiale des fibres de lin a beaucoup d'influence sur la viscosité des composites, malgré que les fibres aient des rapports de forme similaires dans les compounds (Figures IV.56). En effet, les composites réalisés avec 20 % de lin 2 mm ont la même courbe de viscosité complexe que les composites préparés avec 40 % de fibres initiales de 0,5 mm. Les composites avec 20 % de fibres de lin de 0,5 mm ont même une viscosité très proche de la matrice PP. On comprend mieux maintenant la montée plus importante du couple au mélangeur interne lors de l'ajout des fibres initiales de 2 mm.

Les conditions de mélange conditionnent nettement moins la rhéologie des composites avec des fibres de lin, qui est beaucoup plus impactée par la taille initiale des fibres et donc par la forme finale des fibres (Figure IV.57).

Les courbes de viscosité complexe ont été modélisées par la loi de Carreau-Yasuda à seuil. Ces résultats sont présentés dans le Tableau IV.11 et la Figure IV.58 représente l'évolution de la contrainte seuil  $\sigma_0$  en fonction du rapport de forme moyen des fibres dans les compounds. Les composites chargés par des fibres de lin de 0,5 mm ont une viscosité plus faible, mais ils ne présentent pas non plus de seuil d'écoulement, contrairement aux composites avec des fibres initiales de 2 mm. On se souvient que les fibres ont des formes différentes dans les compounds : les faisceaux de 2 mm se sont dissociés et fragmentés, alors que les faisceaux de 0,5 mm sont restés plutôt compacts et se sont très peu fragmentés. Ainsi, les fibres initiales de 2 mm sont plus flexibles au final et sont davantage susceptibles d'interagir entre elles et de former un réseau solide, ce qui explique la présence d'une contrainte seuil. Aucune corrélation de cette contrainte seuil avec le rapport de forme final moyen des fibres n'est observée. Comme déjà mentionné dans les parties précédente, il semble essentiel pour le lin de définir un autre paramètre qui reflèterait la forme finale des fibres de lin et l'état de dispersion des faisceaux.

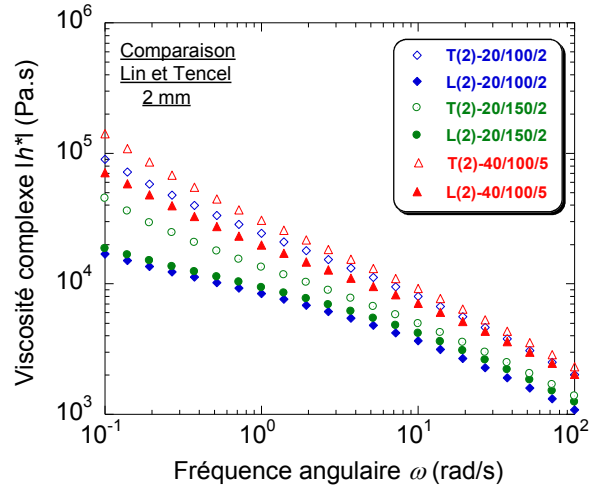
**Tableau IV.11.** Paramètres de la loi de Carreau-Yasuda obtenus pour les composites préparés avec des fibres de lin, et rapports de forme moyens des fibres après compoundage

<i>Mélangeur interne</i>	<i>Paramètres Carreau-Yasuda</i>					$(L/D)_n$
	$\sigma_0$ (Pa)	$\eta_0$ (Pa.s)	$\lambda$ (s)	$m$	$a$	
L(2)-20/100/2	$4,19 \cdot 10^2$	$1,91 \cdot 10^4$	0,082	0,089	0,341	13
L(2)-20/150/2	$3,57 \cdot 10^2$	$2,02 \cdot 10^4$	0,071	0,069	0,329	16
L(2)-20/50/10	$2,40 \cdot 10^2$	$1,05 \cdot 10^4$	0,437	0,323	0,494	9
L(2)-40/100/5	$2,80 \cdot 10^3$	$4,88 \cdot 10^4$	0,136	0,115	0,317	10
L(2)-40/150/5	$2,67 \cdot 10^3$	$4,46 \cdot 10^4$	0,124	0,134	0,307	8
L(0,5)-20/100/2	$1,84 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^4$	0,033	0,000	0,306	15
L(0,5)-20/100/5	$6,80 \cdot 10^{-9}$	$8,52 \cdot 10^3$	0,046	0,033	0,325	15
L(0,5)-20/150/10	$0,01 \cdot 10^0$	$6,33 \cdot 10^3$	0,045	0,084	0,340	11
L(0,5)-40/100/5	$2,26 \cdot 10^2$	$2,96 \cdot 10^4$	0,090	0,201	0,253	11

**Figure IV.58.** Evolution de la contrainte seuil des composites en fonction du rapport de forme moyen en nombre  $((L/D)_n)$  des fibres de lin dans les compounds

### III.6.3 Comparaison entre les composites renforcés par des fibres Tencel® et par des fibres de lin

Les viscosités des composites chargés avec des fibres de lin et Tencel® 2 mm sont comparées sur la Figure IV.59 pour trois conditions de mélange. La préparation des composites impacte davantage la viscosité pour le cas des fibres Tencel®. On a d'ailleurs vu précédemment une dépendance de la contrainte seuil des composites chargés par les fibres Tencel® avec les longueurs finales moyennes des fibres qui étaient davantage contrastées que ne l'étaient les dimensions finales des fibres de lin pour les conditions étudiées. Les composites avec les fibres Tencel® sont plus visqueux que les composites avec les fibres de lin et surtout pour une fréquence angulaire inférieure à 5 rad/s.



**Figure IV.59.** Comparaison entre les viscosités des composites chargés avec des fibres Tencel<sup>®</sup> 2 mm et des fibres de lin 2 mm pour trois conditions de mélange (20 %, 100 tr/min, 2 min ; 20 %, 150 tr/min, 2 min ; 40 %, 100 tr/min, 5 min). Balayage en fréquence en rhéologie plan-plan pour une déformation  $\gamma = 1$  % ( $T = 180$  °C)

Pour 20 % de fibres, la contrainte seuil est plus importante pour les composites avec les fibres Tencel<sup>®</sup>, puisqu'elle est de l'ordre de  $5 \cdot 10^3$  Pa contre  $4 \cdot 10^2$  Pa pour les composites avec les fibres de lin 2 mm (2 minutes à 100 et 150 tr/min). En revanche, pour un taux de 40 % de fibres, l'écart est moins important entre le lin et les Tencel<sup>®</sup> avec des valeurs respectives de contrainte seuil de  $3 \cdot 10^3$  et  $7,5 \cdot 10^3$  Pa (5 minutes à 100 tr/min). Les fibres Tencel<sup>®</sup> ont conservé un rapport de forme plus élevé que les fibres de lin pour les mêmes conditions de mélange. De plus, elles ont un module d'élasticité plus faible que les fibres de lin (15 contre 30 à 50 GPa), ce qui devrait participer également à les rendre plus flexibles. Un critère de flexibilité  $S^{eff}$  a été défini par Switzer et Klingenberg (2003) :

$$S^{eff} = \frac{E_y \pi D^4}{64 L^4 \eta_m \dot{\gamma}} \quad [\text{Eq IV.7}]$$

$L$  et  $D$  sont respectivement la longueur et le diamètre des fibres,  $\eta_m$  est la viscosité de la matrice,  $E_y$  est le module d'Young de la fibre,  $\dot{\gamma}$  est le taux de cisaillement.

La raideur effective ( $S^{eff}$ ) permet de caractériser la rigidité de la fibre en prenant en compte son module d'Young et son rapport de forme, ainsi que les forces hydrodynamiques via la contrainte. Quand la raideur effective tend vers une valeur infinie, alors la fibre est considérée comme rigide et conserve sa forme durant l'écoulement. En revanche, lorsque la rigidité effective est proche de 0, la fibre est très flexible.

D'autre part, la contrainte critique  $(\eta_m \dot{\gamma})_{critique}$  permettant de courber une tige juste avant qu'elle ne se casse a été trouvée prendre la forme suivante [Forgacs et Mason (1959)]:

$$(\eta_m \dot{\gamma})_{critique} = \frac{E_b \left( \ln 2 \frac{L}{D} - 1,75 \right)}{2 \left( \frac{L}{D} \right)^4}$$

avec  $E_b$  le module de flexion de la fibre ( $E_b \approx 2 E_y$ ).

Ainsi, on peut calculer la raideur effective correspondant à cette contrainte critique. Les raideurs effectives déterminés pour les rapports de forme les plus petits et les plus grands trouvés pour les fibres de lin et de Tencel<sup>®</sup> sont répertoriés dans le Tableau IV.12.

**Tableau IV.12.** Valeurs de la raideur effective déterminées pour la gamme de rapports de forme obtenue pour les fibres de lin et les fibres Tencel<sup>®</sup>

	<i>Lin</i> ( $L/D=8$ )	<i>Lin</i> ( $L/D=16$ )	<i>Tencel</i> <sup>®</sup> ( $L/D=11$ )	<i>Tencel</i> <sup>®</sup> ( $L/D=29$ )
$S^{eff}$	2,8	1,8	2,3	1,4

Les valeurs de la raideur effective sont assez proches de 0 mais ne permettent pas de montrer des différences de flexibilité entre les fibres de lin et de Tencel<sup>®</sup>. Là encore, le rapport de forme des fibres de lin ne suffit pas pour avoir une idée plus précise de leur flexibilité.

## IV – Synthèse des résultats et conclusions

### **Bilan sur la casse des fibres pendant le compoundage en mélangeur interne**

Lors de ce chapitre, les différents paramètres pouvant influencer la casse des fibres cellulosiques de lin et de Tencel® ont été étudiés et sont résumés dans les parties à venir.

#### ▪ *Influence de la longueur initiale des fibres*

Il ressort de cette étude que les dimensions initiales des fibres ont un impact sur leur comportement à la rupture. Ainsi, les longues fibres Tencel® très flexibles de 8 mm forment d'importants amas déjà révélés dans le Chapitre III par les observations rhéo-optiques. Malgré des conditions de mélange très sévères et même à une concentration massique faible de 5 %, elles n'ont pas pu être correctement dispersées dans la matrice, Au contraire, les fibres de lin initiales de 10 mm plus rigides, se sont bien dispersées à cette faible concentration et se sont cassées en des fragments de de longueurs égales à la distance moyenne entre deux genoux.

Pour les fibres initialement plus petites de 2 et 0,5 mm, il est apparu que la longueur initiale a une influence pour le cas des faisceaux de lin. Les faisceaux de 0,5 mm ont tendance à rester davantage compacts, ils se dissocient et se fragmentent peu. Les comportements de décohésion et de fragmentation diffèrent ainsi en fonction du rapport de forme initial des fibres. Si ce dernier est trop faible, comme pour le cas des fibres de 0,5 mm (rapport de forme initial de l'ordre de 6-10), alors les fibres ne s'individualisent pratiquement pas et la fragmentation en longueur est très faible ( $L_n = 378 \mu\text{m}$ ,  $D_n = 37 \mu\text{m}$ ,  $(L/D)_n = 15$ ). En revanche, les faisceaux plus longs de 2 mm (rapport de forme initial autour de 25) se dissocient presque totalement en fibres élémentaires et se fragmentent davantage ( $L_n = 244 \mu\text{m}$ ,  $D_n = 21 \mu\text{m}$ ,  $(L/D)_n = 13$ ). Il serait intéressant de quantifier ce phénomène et de déterminer à partir de quel rapport de forme minimum les fibres peuvent se dissocier au sein d'un faisceau pour des conditions de mélange similaires. Ainsi, les fibres de lin 2 et 0,5 mm ont des formes très différentes dans les composites mais des distributions de rapports de forme similaires. Les fibres de lin initialement de 2 et de 0,5 mm induisent différents comportements rhéologiques des composites et l'on peut supposer que les comportements mécaniques vont également être différents.

Pour des conditions de mélange similaires, la longueur initiale des fibres courtes unitaires Tencel® (2 et 0,4 mm) n'a par contre que très peu d'influence sur leurs longueurs finales.

#### ▪ *Influence de la concentration en fibres*

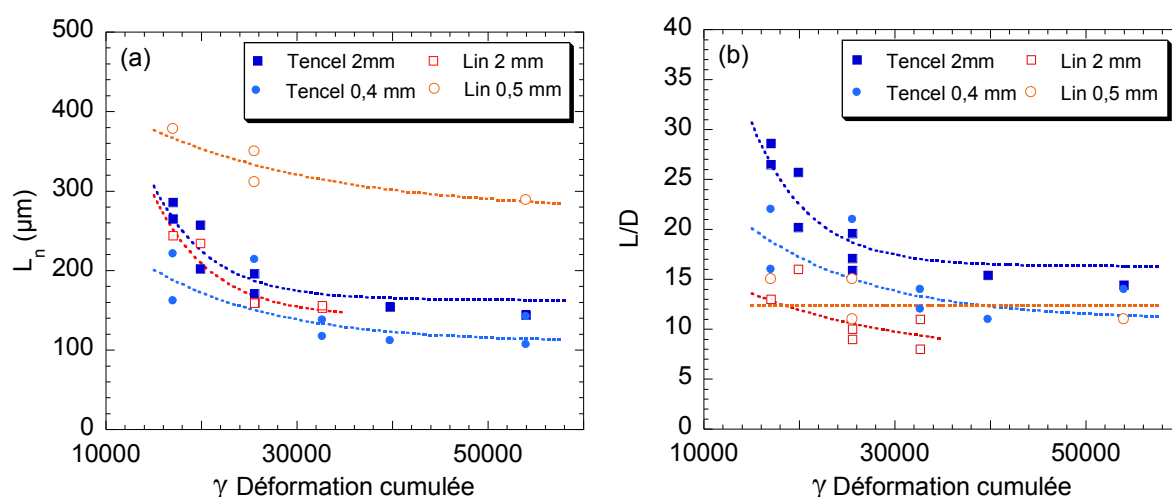
Les fibres plus longues Tencel® de 2 mm s'entremêlent pendant l'opération de mélange et ne cassent pas davantage à de plus fortes concentrations, malgré les plus grandes contraintes générées. Au contraire, la rupture des fibres Tencel® 0,4 mm n'est pas sans rappeler celle des fibres de verre et s'accroît avec la concentration. Au final, les fibres Tencel® 2 mm demeurent plus longues que les fibres 0,4 mm lorsque la concentration en fibre atteint 40 %. Pour les fibres de lin, la concentration n'a par contre quasiment aucun impact sur le rapport final moyen des fibres.

#### ▪ *Influence du type de fibres*

Les fibres cellulosiques cassent davantage que les fibres de verre puisque, dans le meilleur des cas, les rapports de forme atteignent **29 pour les Tencel®** et **16 pour les fibres de lin** (Figure IV.60), alors que le rapport de forme des fibres de verre atteint une valeur de 52.

▪ *Influence des conditions de mélange*

De même que pour les fibres de verre [Inceoglu et al. (2011)], les évolutions de longueur moyenne de ces deux fibres cellulosiques suivent une courbe maîtresse avec la déformation cumulée (Figure IV.60). Le modèle de casse fonctionne mieux avec cette dernière qu'avec l'*EMS* et la concentration en fibres semble avoir moins d'influence sur la rupture des fibres cellulosiques que sur celle des fibres de verre. Pour les fibres Tencel® 0,4 mm cependant, il est nécessaire de séparer chaque concentration comme pour les fibres de verre.



**Figure IV.60.** Evolution de la longueur moyenne en nombre ( $L_n$ ) et du rapport de forme moyen ( $L/D$ )<sub>n</sub> des fibres en fonction de la déformation cumulée. (a) Evolution de  $L_n$  pour les fibres de lin 2 et 0,5 mm, et pour les fibres Tencel® 2 et 0,4 mm. (b) Evolution de ( $L/D$ )<sub>n</sub> pour les fibres de lin 2 et 0,5 mm, et pour les fibres Tencel® 2 et 0,4 mm. Les courbes sont obtenues d'après l'Equation IV.2 (modèle de Shon-Liu-White (2005))

En outre, de même que pour les fibres de verre, la majeure partie de la casse des fibres apparaît dès les premières minutes de mélange. Un temps très court de mélange semble donc être indispensable afin de préserver le rapport de forme des fibres.

Pour le lin, il existe une plus grande dispersion dans les mesures et notamment pour le diamètre. Notre méthode ne semble pas être optimale pour la détermination des dimensions du lin dont l'étude requiert davantage d'attention en comparaison des fibres de verre et des fibres Tencel®. Une analyse automatisée sur un plus grand nombre de fibres s'avérerait être plus pertinente pour conclure de façon plus fine sur les fibres de lin. Dans notre cas, les rapports de forme des fibres de lin oscillent entre 9 et 16, et cet écart ne paraît pas si significatif au vu de la dispersion sur ces mesures. Les conditions de mélange semblent en tout cas avoir moins d'impact sur le rapport de forme moyen final des fibres de lin en comparaison des fibres Tencel®.

Une étude des dimensions des fibres dans des compounds PP préparés par extrusion bivis va venir compléter ces résultats dans le prochain chapitre. Les propriétés mécaniques en traction des composites seront ensuite abordées.



# **CHAPITRE V**

## **Compoundage de Composites par Extrusion Bivis**



*L'étude au mélangeur interne réalisée dans le chapitre précédent a permis de mettre en évidence des comportements de rupture différents entre les fibres Tencel® et les fibres de lin. En outre, l'importance des conditions de mélange sur les morphologies finales des fibres a été confirmée. En particulier, il a été montré que, quels que soient le temps de mélange et la vitesse des rotors, les évolutions des longueurs moyennes des fibres pouvaient être bien décrites avec l'énergie mécanique spécifique (EMS) et la déformation cumulée.*

*Le présent chapitre est aussi consacré à la réalisation de composites avec des fibres courtes de lin et de Tencel®, mais par extrusion bivis corotative qui est un procédé continu de mise en œuvre. L'accent est porté sur l'influence des conditions opératoires sur la structure des composites et sur les morphologies finales des fibres. Une comparaison est réalisée avec les résultats issus du mélangeur interne afin d'étudier ce qui distingue les deux procédés.*

---

<b>I – METHODOLOGIE DES ESSAIS D'EXTRUSION.....</b>	<b>- 187 -</b>
I.1 PROFIL DE VIS .....	- 187 -
I.2 DOSAGE DES FIBRES CELLULOSIQUES .....	- 189 -
I.3 MELANGES REALISES .....	- 190 -
<b>II – ETUDE DU PROCEDE D'EXTRUSION .....</b>	<b>- 192 -</b>
II.1 RELATIONS ENTRE LES CONDITIONS OPERATOIRES ET LES PARAMETRES D'EXTRUSION.....	- 192 -
II.2 SIMULATION NUMERIQUE DU PROCEDE D'EXTRUSION PAR LE LOGICIEL LUDOVIC® .....	- 195 -
II.3 VERIFICATION DE LA DISPERSION ET DU DOSAGE DES FIBRES .....	- 200 -
<b>III – INFLUENCE DES CONDITIONS D'EXTRUSION SUR LES DIMENSIONS DES FIBRES ET COMPARAISON AVEC LES RESULTATS ISSUS DU MELANGEUR INTERNE .....</b>	<b>- 202 -</b>
III.1 COMPOSITES AVEC DES FIBRES TENCEL® .....	- 202 -
III.2 COMPOSITES AVEC DES FIBRES DE LIN .....	- 206 -
<b>IV – SYNTHESE DES RESULTATS ET CONCLUSIONS.....</b>	<b>- 216 -</b>

L'extrusion bivis est l'un des procédés les plus utilisés pour la préparation des composites thermoplastiques. Il s'agit d'un procédé continu qui permet de plastifier ou fondre la matière et de transformer les matériaux grâce à deux vis parallèles tournant dans un fourreau. Ce procédé malaxe bien la matière après la fusion et combine les principes du mélangeur interne et de l'extrusion classique. Par rapport à l'extrusion monovis, l'extrusion bivis couvre une plage d'applications beaucoup plus large.

Les deux vis peuvent soit tourner dans le même sens, soit en sens opposé. Contrairement aux vis contra-rotatives, les vis co-rotatives permettent à la matière de bien circuler d'une vis à l'autre suivant une trajectoire hélicoïdale en huit, formant ainsi un chenal continu [Vergnes et Chapet (2001)]. Cette particularité rend ce type de système souvent recherché pour des applications de compoundage, de dispersion de charges ou de modifications chimiques. Ces trois aspects concernent d'ailleurs notre étude avec la dispersion des fibres dans la matrice PP et la réaction chimique avec l'agent compatibilisant.

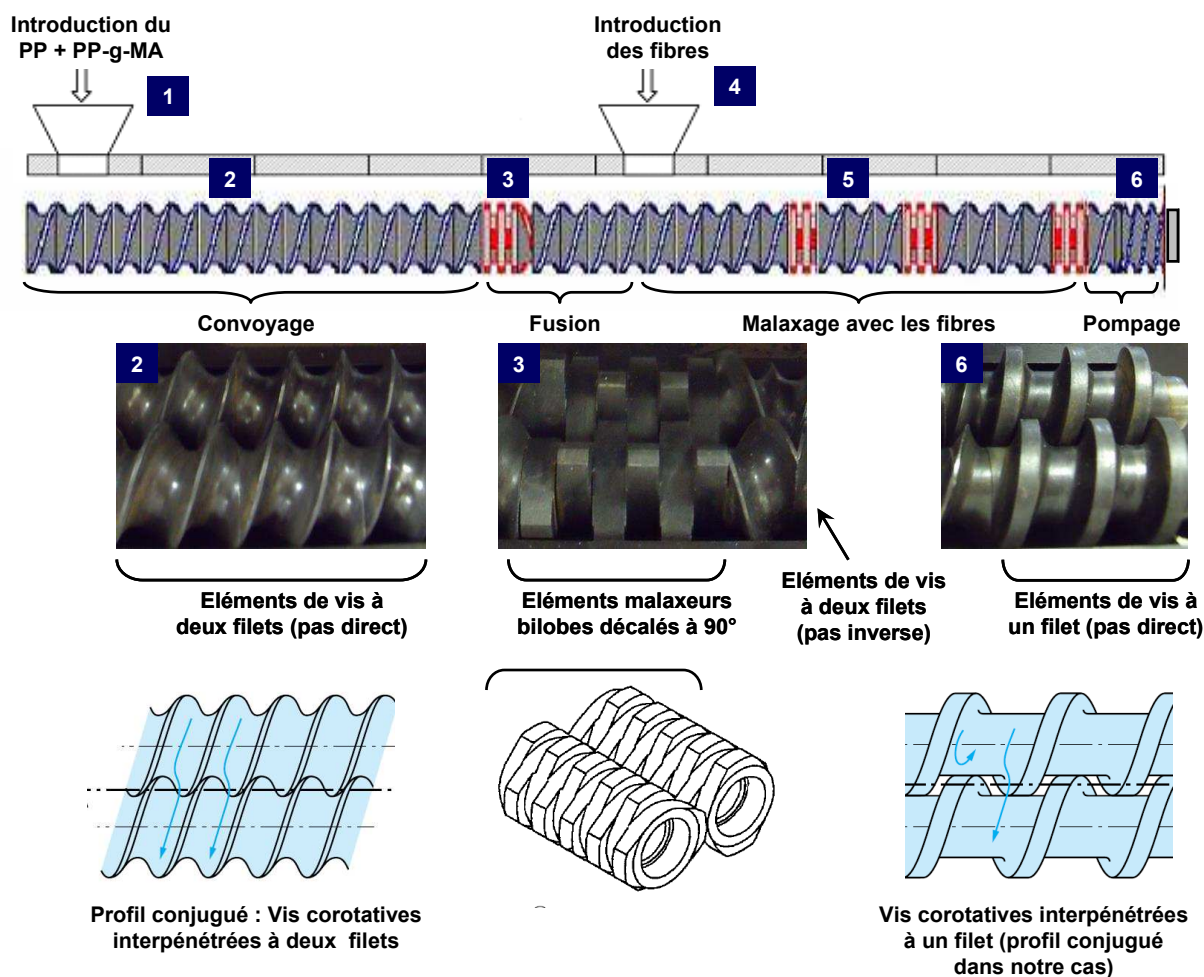
Une des particularités de l'extrusion bivis est son profil de vis qui est constitué d'éléments modulables, principalement des éléments de vis et des éléments malaxeurs. Chaque élément de vis se caractérise par sa géométrie (longueur, pas...), par son nombre de filets et par son sens d'hélicité (pas direct ou pas inverse). Les éléments de vis peuvent comporter un ou plusieurs filets et les vis sont dites interpénétrées lorsque le filet de l'une pénètre plus ou moins dans le chenal de l'autre. Si, en outre, une des vis épouse parfaitement la surface de l'autre, on parle de système conjugué ou autonettoyant. Cette dernière disposition permet encore mieux à la matière de circuler d'une vis à l'autre. Plusieurs configurations de vis peuvent ainsi exister et sont adaptées en fonction du type de mélange à réaliser et de l'application désirée.

## **I – Méthodologie des essais d'extrusion**

### **I.1 Profil de vis**

Tous les essais d'extrusion ont été réalisés avec le profil de vis co-rotatives interpénétrées décrit sur la Figure V.1. Avec les dix zones de régulation thermique, la longueur des vis atteint une valeur totale de 960 mm. Toutes les zones du fourreau sont réglées à la même température de 180°C, sauf la première zone d'introduction des granulés qui est maintenue à 60°C pour assurer le début du transport solide. Les cinq étapes de l'extrusion illustrées par la Figure V.1 sont décrites ci-dessous :

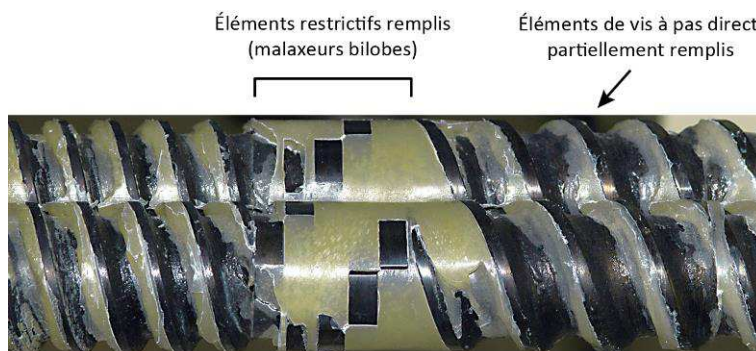
1. Le dosage des granulés : Un pré-mélange est d'abord préparé : les granulés de PP sont mélangés manuellement avec des granulés d'agent couplant (3 % en masse par rapport à la masse totale compoundée). Ce mélange est ensuite introduit dans l'extrudeuse par le biais d'un doseur pondéral Brabender DDW-MD3-DDSR20-10, dont le débit accessible dans notre cas s'étend de 1 à 22 kg/h. Il existe un débit maximal d'avalement de la machine limité par le couple maximal du moteur et par la vitesse de rotation des vis.



**Figure V.1.** Profil de vis utilisé avec ses différents éléments modulables, illustré par des photos et des vues schématiques (Figure réalisée avec des schémas de Vergnes et Chapet (2001))

2. Le convoyage : Le transport solide est assuré par des éléments de vis à deux filets à pas direct, c'est-à-dire dans le sens de l'écoulement. Les vis à deux filets ne provoquent qu'une faible restriction de la matière et elles facilitent sa progression. La matière peut être transportée même si le remplissage n'est pas total (Figure V.2). Pour un profil de vis donné, le taux de remplissage est proportionnel au rapport du débit d'alimentation massique  $Q_m$  sur la vitesse de rotation des vis  $N$ . Le fait de pouvoir modifier de façon conjointe les deux paramètres  $Q_m$  et  $N$  permet donc aussi de jouer sur le taux de remplissage.

3. La fusion : La fusion est provoquée par un élément restrictif qui s'oppose à l'écoulement naturel de la matière vers l'aval. Il s'agit dans notre cas d'un bloc de six éléments malaxeurs bilobes décalés à  $90^\circ$ , suivi d'un élément de vis à deux filets à pas inverse. La fusion en extrusion bivis est très rapide et dépend des éléments de vis. Elle est plus rapide pour le cas d'un élément de vis à pas inverse que pour le cas d'un bloc d'éléments malaxeurs qui sont des éléments moins restrictifs. La fusion est également plus rapide lorsque l'énergie mécanique spécifique augmente.



**Figure V.2.** Illustration du taux de remplissage pour les différents éléments du profil de vis après l'interruption d'un essai d'extrusion de nanocomposites PP/argiles [Domenech (2012)]

4. Le dosage des fibres : Les fibres sont d'abord séchées 30 minutes à 105°C, sous 50 mbars, avant d'être introduites dans un doseur volumétrique ThermoFischer en zone 4. Le dosage des fibres sera détaillé dans la section suivante I.2.

5. Le malaxage : Dans cette zone, le polymère est déjà fondu et s'écoule avec les fibres. L'écoulement idéal doit être distributif pour homogénéiser la matière et peu dispersif pour préserver un certain rapport de forme  $L/D$  de la fibre. Le mélange distributif est surtout influencé par la déformation et la complexité du champ de vitesse, alors que le mélange dispersif est davantage relié aux contraintes et aux forts cisaillements. Cette zone de malaxage est constituée d'éléments de vis à pas direct et de trois zones plus restrictives faites d'éléments malaxeurs bilobes à 90°, malaxeurs qui sont efficaces dans la réalisation de mélanges distributifs.

6. Le pompage : Cette zone est constituée de vis à un filet à pas direct qui imposent une restriction plus importante et entraînent une montée en pression permettant ainsi à la matière de traverser la filière.

## I.2 Dosage des fibres cellulosiques

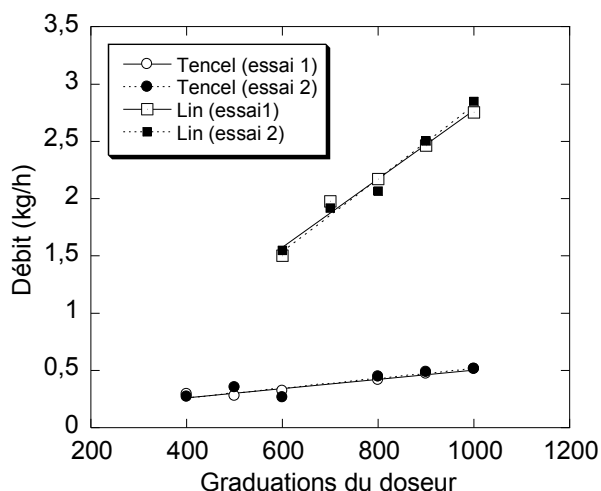
Le doseur volumétrique ThermoFischer disponible au laboratoire (Figure V.3) est adapté aux fibres de verre. Il est constitué d'une vis sans fin qui entraîne les fibres à vitesse constante. Seules les fibres très courtes, de lin 0,5 mm et Tencel® 0,4 mm, ont pu être dosées correctement avec ce système car les fibres longues forment un bouchon en sortie du fait du petit orifice d'évacuation, et ceci même à vitesse maximale de la vis. De plus, les fibres ont tendance à voûter dans la trémie ce qui rend l'utilisation de ce système peu pratique. La trémie n'a pas été utilisée et les fibres ont été ajoutées manuellement par petite quantité dans le doseur.

Les débits accessibles avec ce doseur vont conditionner le choix du débit du mélange PP/agent couplant. En effet, l'ajustement de ces deux débits l'un par rapport à l'autre permet de fixer la teneur en fibres des composites. L'étalonnage du doseur a été réalisé deux fois pour chacune des fibres et les résultats sont présentés sur la Figure V.4. Les courbes de ces deux essais se superposent, ce qui montre que ce dosage est régulier et répétable lorsqu'il est réalisé par le même opérateur. Pour le lin, une certaine vitesse de la vis est nécessaire afin d'assurer l'entraînement régulier des fibres. Il ressort des ces essais que la gamme de débit accessible pour les fibres Tencel® est plus faible que pour les fibres

de lin puisqu'elle s'étend de 0,3 kg/h à 0,5 kg/h alors qu'elle oscille entre 1,5 kg/h et 2,8 kg/h pour le lin. En effet, les fibres Tencel® ont un aspect cotonneux et ont tendance à s'agglomérer. Elles sont plus difficilement convoyées par la vis que le lin qui se présente sous la forme d'une poudre.



**Figure V.3.** Photographie du doseur volumétrique ThermoFischer

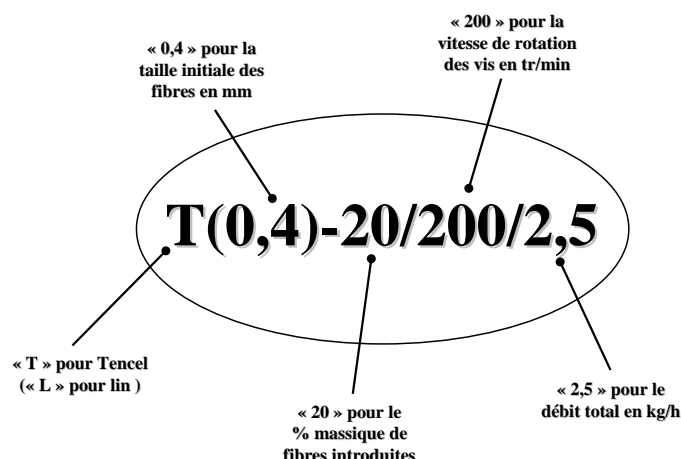


**Figure V.4.** Etalonnage du doseur pour les fibres de lin 0,5 mm et les fibres Tencel® 0,4 mm

A l'heure actuelle, le dosage des fibres cellulosiques, et surtout des fibres longues, est l'un des problèmes majeurs rencontrés par les compoundeurs dans le développement industriel de ces composites. Les désagréments engendrés par la matière naturelle qui voûte se rencontrent aussi dans d'autres domaines que les composites, lors du tamisage des fibres par exemple. Néanmoins, des solutions commencent à apparaître et l'on peut penser à des systèmes équipés de pâles pour empêcher la matière de rester bloquée dans la trémie et pour la forcer à entrer dans le doseur. Il est aussi souvent question de l'utilisation d'un gaveur latéral, en plus du doseur habituel, afin de forcer les fibres à bien entrer dans l'extrudeuse. Même si ce doseur volumétrique n'est pas optimal pour ces fibres et que cette méthode de dosage manuel n'est pas transposable industriellement, cela paraît suffisant pour permettre un dosage régulier à l'échelle laboratoire et étudier l'extrusion de compounds PP renforcés par des fibres cellulosiques.

### I.3 Mélanges réalisés

La nomenclature des composites préparés par extrusion se calque sur celle déjà utilisée lors du chapitre IV et est explicitée sur la Figure V.5. Etant données les différences de débits accessibles entre les fibres de lin et les fibres Tencel®, les composites n'ont pas pu être réalisés avec le même débit d'extrusion. Le débit minimal de l'extrudeuse étant 1 kg/h et le débit maximal du doseur fibre étant 0,5 kg/h pour les fibres Tencel®, la fraction massique la plus élevée possible est égale à 33 % pour ces fibres. Pour les fibres de lin par contre, une fraction massique de 40 % peut facilement être atteinte avec ce système. L'ensemble des douze mélanges réalisés est répertorié dans le Tableau V.1.



**Figure V.5.** Nomenclature utilisée pour désigner les mélanges. Cas d'un mélange réalisé avec 20 % en masse de fibres Tencel® 0,4 mm, à une vitesse de rotation de 200 tr/min et avec un débit total de 2,5 kg/h

**Tableau V.1.** Mélanges réalisés avec les fibres Tencel® 0,4 mm et lin 0,5 mm et leurs conditions d'extrusion ( $Q_{PP}$  : débit du PP/PP-g-MA avant introduction des fibres,  $Q_{fibres}$  : débit d'introduction des fibres,  $Q_{total}$  : débit du PP/PP-g-MA et des fibres en train de se mélanger)

Noms des mélanges	$Q_{PP}$ (kg/h)	$Q_{fibres}$ (kg/h)	$Q_{total}$ (kg/h)	$N$ (tr/min)
L(0,5)-20/200/7,5	6	1,5	7,5	200
L(0,5)-20/350/7,5	6	1,5	7,5	350
L(0,5)-20/500/7,5	6	1,5	7,5	500
L(0,5)-40/250/5	3	2	5	250
L(0,5)-40/350/5	3	2	5	350
L(0,5)-40/450/5	3	2	5	450
T(0,4)-20/200/2,5	2	0,5	2,5	200
T(0,4)-20/300/2,5	2	0,5	2,5	300
T(0,4)-20/400/2,5	2	0,5	2,5	400
T(0,4)-33/200/1,5	1	0,5	1,5	200
T(0,4)-33/300/1,5	1	0,5	1,5	300
T(0,4)-33/400/1,5	1	0,5	1,5	400

Pour chacune des formulations, trois vitesses de rotation sont testées. Chaque essai nécessite quelques minutes pour que l'ensemble des paramètres d'extrusion soit stabilisé. Une fois ce régime stationnaire atteint, les mesures de température matière en sortie de filière sont effectuées grâce à un thermocouple et les autres paramètres d'extrusion (température fourreau, couple, pression en sortie de filière) sont enregistrés par un logiciel. Les joncs extrudés (Figure V.6) sont ensuite solidifiés par le passage dans un bain d'eau à température ambiante, puis ils sont granulés dans un broyeur à couteaux pour avoir des dimensions finales comprises entre 2 et 5 mm. Un gonflement et des défauts de surface s'observent sur les échantillons les plus riches en fibres (Figure V.6).





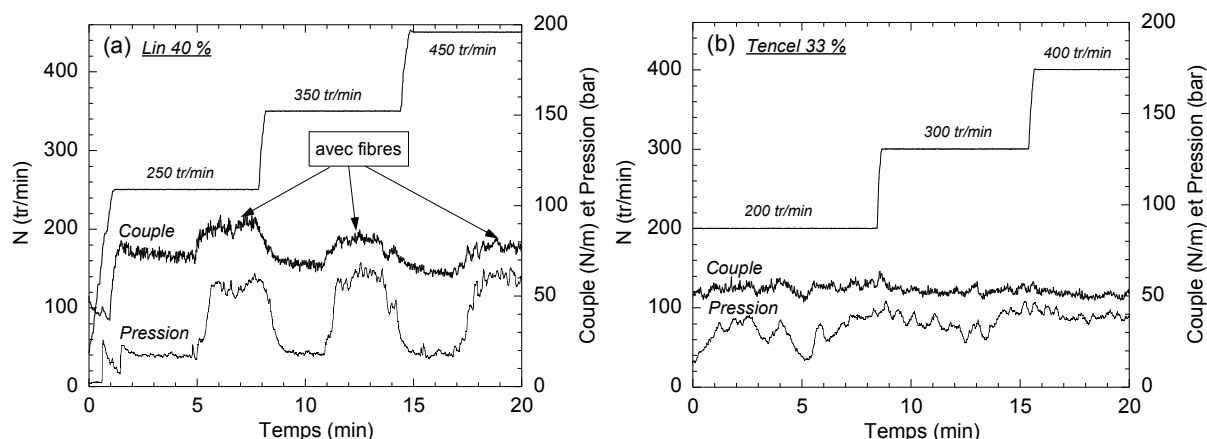
**Figure V.6.** Photographies des joncs extrudés en sortie de filière

## II – Etude du procédé d'extrusion

### II.1 Relations entre les conditions opératoires et les paramètres d'extrusion

Lors des essais d'extrusion, il est important de déterminer plusieurs paramètres caractéristiques de l'écoulement de la matière au sein de l'extrudeuse, comme la température matière ainsi que la pression en entrée de filière, le couple et l'*EMS* qui s'en déduit. Un comportement rhéologique typique à chaque formulation de compound entraîne une sensibilité de ces paramètres vis-à-vis des conditions opératoires (vitesse de rotation des vis, débit d'alimentation, profil de vis).

Les évolutions du couple et de la pression en entrée de filière sont représentées pour les mélanges 40 % lin et 33 % Tencel® sur la Figure V.7. Lors de l'ajout de fibres, le couple et la pression augmentent pour se stabiliser rapidement, et ces effets sont davantage marqués pour le lin (ceci est sûrement lié au débit plus fort pour le lin (5 contre 1,5 kg/h) et au taux de fibres plus important). Pour les fibres Tencel®, on ne voit pratiquement pas de différences entre le compoundage sans fibres et avec fibres. Par la suite, l'influence des conditions opératoires sur les paramètres caractéristiques de l'écoulement va être étudiée.

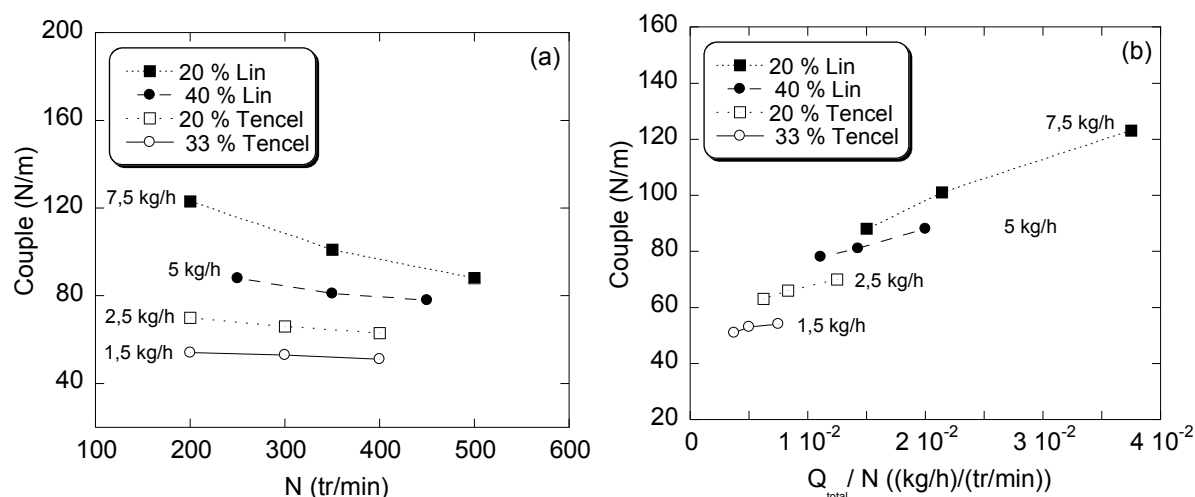


**Figure V.7.** Evolutions du couple et de la pression en entrée de filière. (a) Mélanges réalisés avec 40 % de fibres de li. (b) Mélanges réalisés avec 33 % de fibres Tencel®

### II.1.1 Influence des conditions opératoires sur le couple

Pour une concentration donnée en fibres et un débit constant, le couple diminue avec la vitesse de rotation (Figure V.8a). Ceci est provoqué en partie par l'augmentation de la température (donc baisse de la viscosité) due à un cisaillement plus fort. Cet effet provient également d'un taux de remplissage plus faible de l'extrudeuse lorsque la valeur de  $N$  est augmentée avec un débit  $Q$  constant, le taux de remplissage étant proportionnel au rapport  $Q/N$ .

Le couple augmente donc aussi avec le rapport  $Q_{total}/N$  (Figure V.8b) et pour des débits plus importants (Figure V.8a et b). Ce dernier point explique pourquoi le couple est plus fort pour les mélanges moins concentrés en fibres (Figure V.8a). Si le débit était constant pour les deux concentrations étudiées, alors le couple augmenterait avec la hausse de viscosité provoquée par une concentration plus importante en fibres.



**Figure V.8.** Evolution du couple en fonction des conditions opératoires pour les quatre formulations réalisées. (a) Evolution du couple avec  $N$ . (b) Evolution du couple avec  $Q_{total}/N$



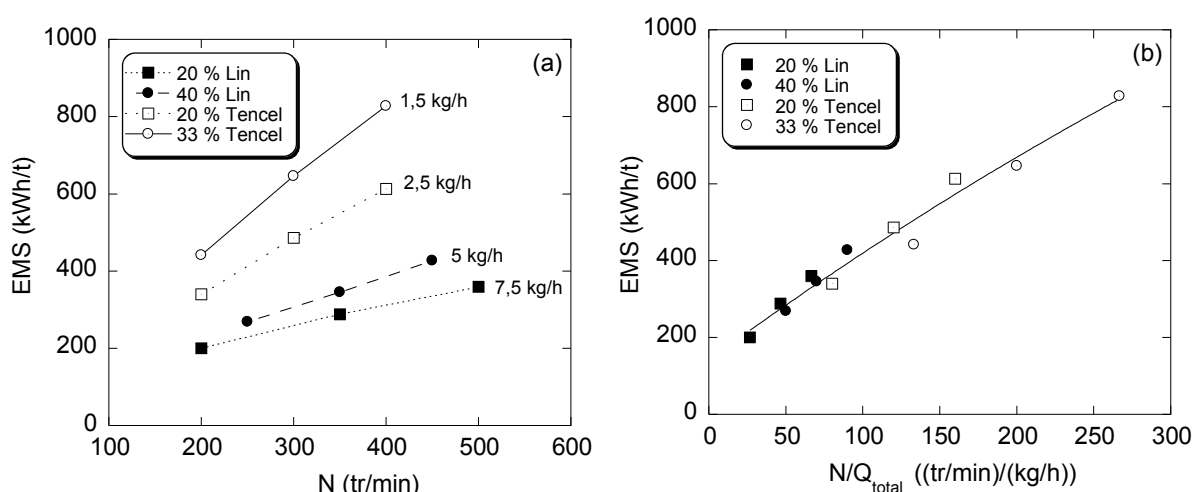
### II.1.2 Influence des conditions opératoires sur l'EMS

L'énergie mécanique spécifique peut se calculer à partir de la valeur du couple avec la formule suivante :

$$EMS = \frac{P_{moteur}}{N_{max} \cdot C_{max}} \cdot \frac{C \cdot N}{Q} \quad [\text{Eq V.1}]$$

$P_{moteur}$  représente la puissance du moteur et vaut 11 kW,  $N_{max}$  et  $C_{max}$  correspondent aux valeurs maximales de vitesse de rotation des vis et de couple et valent respectivement 1000 tr/min et 180 N.m.  $N$  et  $Q$  sont respectivement la vitesse de rotation et le débit imposés lors des expériences,  $C$  est le couple mesuré.

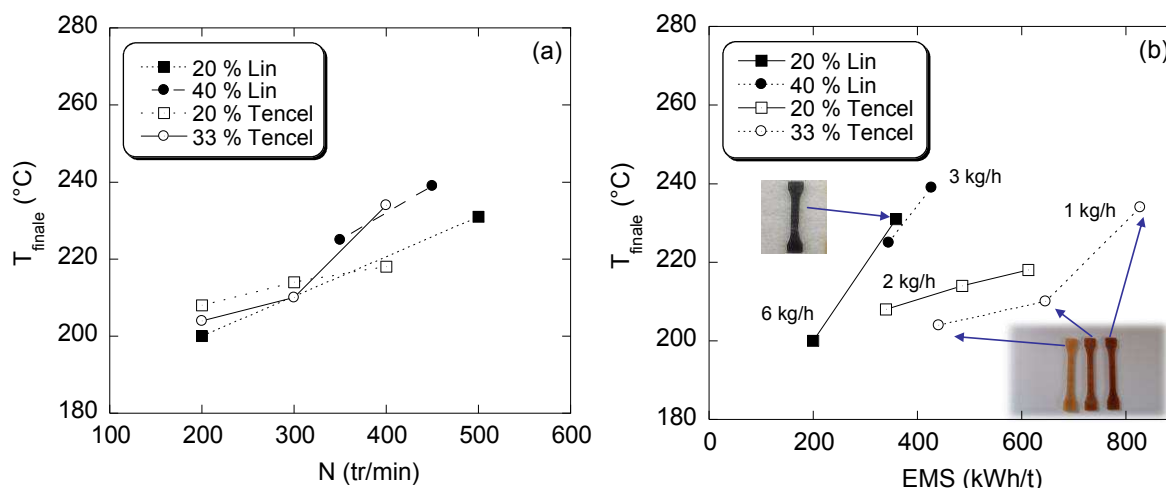
L'énergie mécanique spécifique augmente avec la vitesse de rotation des vis mais diminue avec le débit (Figure V.9a). Si l'on représente l'EMS en fonction du rapport  $N/Q_{total}$  pour tous les mélanges (Figure V.9b), on obtient une courbe maîtresse.



**Figure V.9.** Evolution de l'énergie mécanique spécifique  $EMS$  en fonction des conditions opératoires pour les quatre formulations réalisées. (a) Evolution de l'EMS avec  $N$ . (b) Evolution de l'EMS avec  $N/Q_{total}$

### II.1.3 Influence des conditions opératoires sur la température finale

Les évolutions de la température matière en fonction de la vitesse de rotation des vis pour les quatre formulations réalisées sont présentées sur la Figure V.10a. Pour chacun de ces mélanges, la température finale s'élève avec l'augmentation de  $N$  et atteint des valeurs élevées, jusqu'à 239°C pour le mélange avec 40 % de lin réalisé à 450 tr/min et 234°C pour le mélange 33 % Tencel® réalisé à 400 tr/min. Comme discuté lors du chapitre précédent avec la réalisation des composites au mélangeur interne, l'importante élévation de température matière est le signe d'un auto-échauffement sous l'effet du cisaillement. De plus, la température est plus élevée pour les compounds plus concentrés en fibres car la viscosité de ces mélanges est augmentée. Pour une vitesse de rotation supérieure à 300 tr/min, les températures finales sont relativement élevées et risquent de provoquer la dégradation des fibres. Toutefois, ceci est à relativiser car les fibres ne restent qu'un temps limité dans l'extrudeuse (30 secondes à 2 minutes en fonction des conditions opératoires) et ont donc des temps de séjour plus faibles que pour le cas du mélangeur interne.



**Figure V.10.** Evolution de la température matière en sortie d'extrudeuse pour les quatre formulations réalisées.  
(a) Evolution de la température avec  $N$ . (b) Evolution de la température avec l' $EMS$ . Couleur des éprouvettes en fonction de la température

Les évolutions des températures matière avec l' $EMS$  sont représentées sur la Figure V.10b. Pour un débit donné, il est logique que la température augmente avec l' $EMS$  étant donné que celle-ci grandit avec  $N$ . Mais la température n'est pas seulement contrôlée par le paramètre  $EMS$ . En effet, pour une même  $EMS$ , la température diminue avec le débit si celui-ci est faible. Cela montre l'importance des transferts thermiques avec le fourreau. Quand le débit est faible, le temps de séjour est plus long et la matière a le temps pour échanger avec le fourreau, ce qui permet de tempérer la montée en température. Par contre, lorsque le temps de séjour diminue, la matière n'échange que très peu avec le fourreau et l'écoulement a tendance à devenir adiabatique. La température ne dépend plus du débit, elle est alors seulement contrôlée par l'auto-échauffement et augmente plus brutalement.

Pour les fibres Tencel® qui sont à l'origine blanches, on peut remarquer un changement de couleur des éprouvettes injectées. Leur couleur varie du jaune foncé au marron clair lorsque la température finale en extrusion varie de 204°C à 234°C (Figure V.10b). Par contre, pour le lin initialement marron clair, la couleur des éprouvettes demeure marron foncé.

## II.2 Simulation numérique du procédé d'extrusion par le logiciel Ludovic®

### II.2.1 Présentation du logiciel Ludovic®

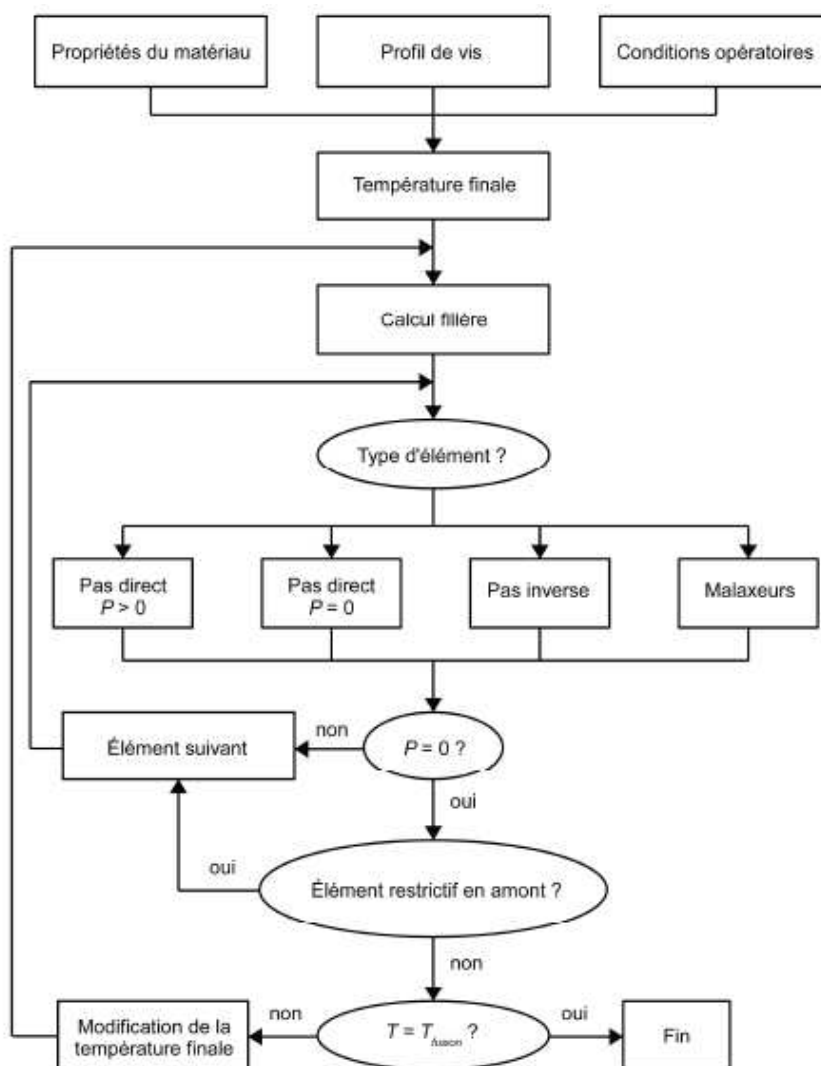
Le logiciel Ludovic® a été utilisé afin de calculer les temps de séjour, déformation cumulée et  $EMS$  partielles qui concernent seulement la zone à partir de laquelle sont introduites les fibres.

Ludovic® (Sciences Computers Consultants) est un logiciel de modélisation globale de l'écoulement à l'état fondu dans une extrudeuse bivis corotative. Basé sur une approche 1D, il permet de calculer le long d'un profil de vis les paramètres caractéristiques de l'écoulement comme la pression, la température moyenne, le temps de séjour, le taux de remplissage, le taux de cisaillement, la déformation, l'énergie dissipée *etc.*

Ainsi, Ludovic® permet d'améliorer la compréhension et la maîtrise du procédé d'extrusion bivis. Ce logiciel est également très utile en R&D pour la formulation d'un nouveau couple

procédé/produit et il est pratique en production pour optimiser les lignes d'extrusion et les étapes de « scale up ». Pour cette étude, Ludovic<sup>®</sup> a principalement permis d'avoir accès à une estimation de l'*EMS* et de la déformation cumulée subies par les fibres. Ces données sont importantes pour faire le lien avec les résultats du mélangeur interne et pour aider à mieux comprendre l'influence des conditions opératoires et des paramètres caractéristiques sur la morphologie finale des fibres et sur les propriétés des composites.

L'algorithme général du logiciel est présenté à la Figure V.11. La modélisation des écoulements est réalisée séparément pour chaque type d'élément (pas direct rempli (sous pression), pas direct non rempli (sans pression), pas inverse, éléments malaxeurs, contre-filets). La mise en série de ces calculs conduit alors au modèle global.

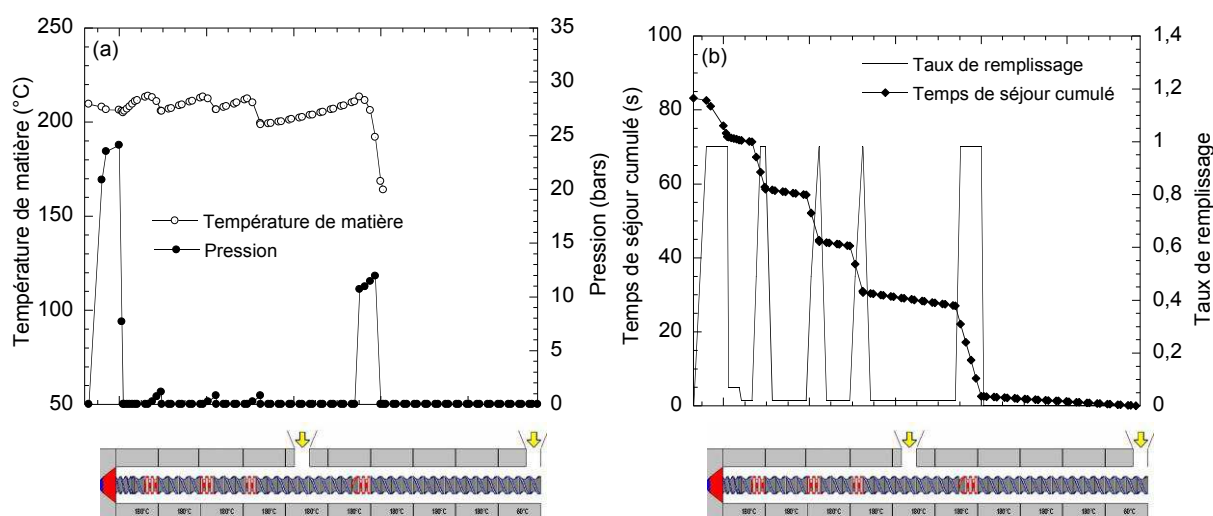


**Figure V.11.** Algorithme général du logiciel Ludovic<sup>®</sup> [Vergnes et al. (1998)]

Le point où débute la mise en pression est déterminé à partir de l'aval de l'extrudeuse, en remontant pas à pas vers la première zone de fusion. Pour ce faire, l'utilisateur impose une température en sortie de filière qui constitue le point d'entrée du modèle. À partir de cette valeur, la perte de charge dans la filière, pour la viscosité correspondante, est calculée. Les évolutions de

pression et de température sont déterminées élément par élément jusqu'à ce que la pression s'annule. Le logiciel vérifie alors si un élément restrictif est placé en amont. Si c'est le cas, le calcul se poursuit ; sinon la température calculée en ce point où la pression s'annule est comparée à la température de fusion du matériau (la fusion est supposée instantanée en amont du 1<sup>er</sup> élément restrictif). Si les deux températures sont identiques, le calcul est terminé. Sinon, la température en sortie de filière est modifiée et le calcul recommence jusqu'à la convergence. Des descriptions plus détaillées sur Ludovic<sup>®</sup> et sur les calculs de modélisation sont présentées dans des travaux de développement du logiciel [Vergnes et *al.* (1998), Vergnes et Chapet (2001)].

Un exemple de résultats fournis par Ludovic<sup>®</sup> est présenté sur la Figure V.12 pour le cas de l'extrusion du mélange PP/PP-g-MA chargé à 20 % en masse de lin ( $N = 200$  tr/min,  $Q_{\text{total}} = 7,5$  kg/h). On peut remarquer que les éléments restrictifs ont un taux de remplissage très important contrairement aux éléments de vis à pas direct. Le temps de séjour cumulé augmente également dans ces zones et une montée en pression s'y déroule. Dans les zones remplies sous pression, la dissipation visqueuse entraîne une hausse rapide de la température. Un point intéressant est que la température le long des vis peut être supérieure à celle en sortie de filière. Etant données les fortes températures de la matière mesurées par un thermocouple en sortie, une dégradation des fibres cellulosiques au cours des essais pourrait être redoutée. Cependant, cela reste à relativiser car les temps de séjour des fibres dans l'extrudeuse sont faibles (moins de 1 minute pour les fibres de lin et moins de 2 minutes pour les fibres Tencel<sup>®</sup>).



**Figure V.12.** Variation de certains paramètres caractéristiques le long du profil de vis pour un mélange PP/PP-g-MA chargé à 20 % en masse de lin ( $N = 200$  tr/min,  $Q_{\text{total}} = 7,5$  kg/h). (a) Evolution de la température et de la pression. (b) Variation du taux de remplissage et du temps de séjour cumulé

### II.2.2 Calcul de paramètres caractéristiques de l'écoulement (EMS, température finale, déformation cumulée, temps de séjour)

Pour la simulation numérique par le logiciel Ludovic<sup>®</sup>, il est nécessaire d'ajuster la valeur du nombre adimensionnel de Nusselt qui définit le transfert thermique total et celui par conduction. L'extrusion bivis étant un procédé hautement non isotherme, le calcul des variations de température

est un point très important du modèle. Dans notre cas, un nombre de Nusselt de 40 (transfert thermique du fourreau) a paru le plus adapté pour faire correspondre les résultats issus des modélisations aux données mesurées expérimentalement. Des conditions adiabatiques ont été imposées pour la filière. La température de fusion du PP, sa capacité thermique massique ainsi que les caractéristiques rhéologiques des composites ont également été renseignées. Ces dernières ont été déterminées par des essais de rhéologie plan-plan sur les compounds issus du mélangeur interne. La viscosité de ces mélanges suit une loi de Carreau-Yasuda et ces résultats ont déjà été présentés lors du Chapitre IV.

Comme expliqué auparavant, l'*EMS* se calcule facilement à partir du couple et de la vitesse de rotation, aussi bien pour le procédé du mélangeur interne que pour l'extrusion. Cependant, en extrusion, il n'est pas possible d'avoir accès directement à l'*EMS* partielle qui concerne la zone à partir de laquelle sont introduites les fibres et c'est alors qu'intervient Ludovic®. Dans le modèle, l'*EMS* est calculée avec l'intégration le long du profil entier de la puissance dissipée  $\dot{W}$  divisée par le débit en masse  $Q$ , à laquelle les termes correspondant à la fusion et à l'échauffement solide sont ajoutés :

$$EMS = \frac{\dot{W}}{Q} + \Delta H + C_p(T_m - T_0) \quad [\text{Eq V.2}]$$

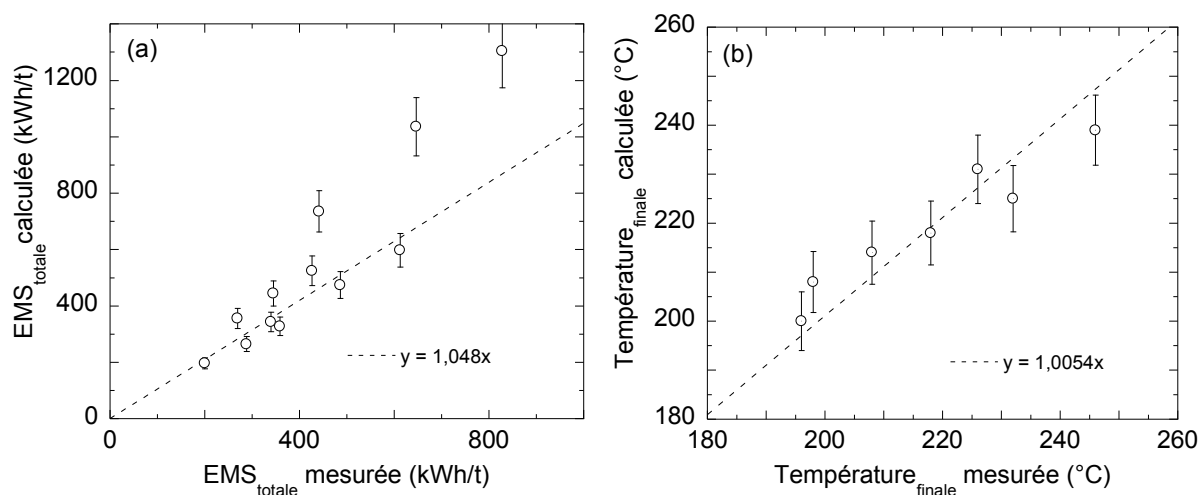
avec  $\Delta H$  l'enthalpie de fusion,  $C_p$  la chaleur massique du polymère,  $T_m$  sa température de fusion,  $T_0$  la température initiale des granulés

La puissance dissipée est calculée par intégration sur le volume  $V$  pour chaque sous élément :

$$\dot{W} = \int_V \eta \dot{\gamma}^2 dV \quad [\text{Eq V.3}]$$

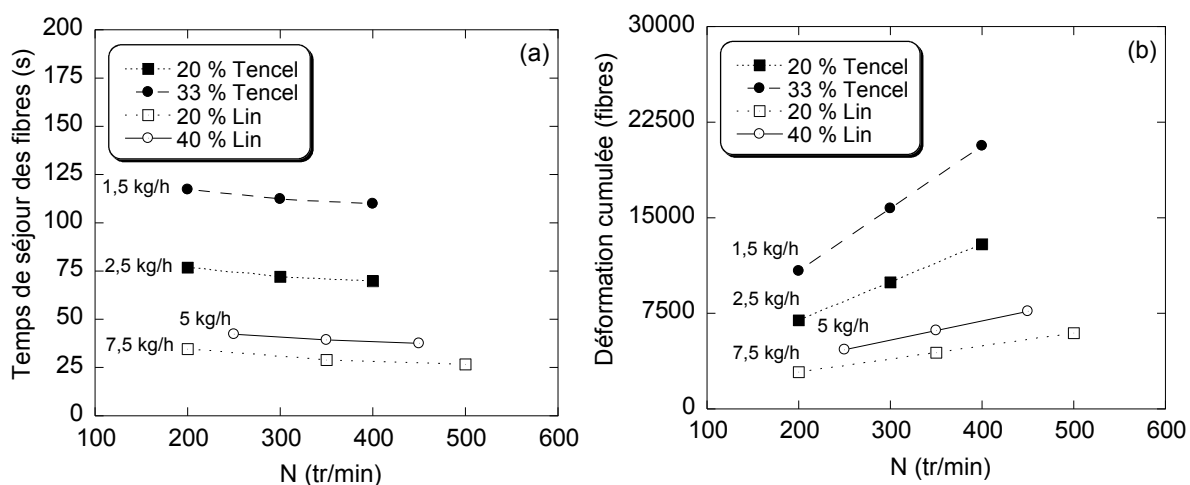
avec  $\eta$  la viscosité et  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement.

L'*EMS* totale calculée par Ludovic® est représentée sur la Figure V.13a en fonction de l'*EMS* totale déduite à partir des données expérimentales par le biais de l'équation V.1. Un accord satisfaisant est obtenu entre ces valeurs. Néanmoins, un écart apparaît pour les trois composites 33 % Tencel® préparés avec un débit faible (1,5 kg/h). Il sera tenu compte de cet écart lors de la discussion concernant l'influence de l'*EMS* sur la taille finale des fibres. L'*EMS* partielle correspondant à la portion de profil à partir de laquelle sont introduites les fibres a pu être calculée grâce à cette modélisation. L'*EMS* partielle représente 30 à 60 % de l'*EMS* totale selon les conditions opératoires. L'énergie mécanique spécifique partielle subie par les fibres évolue de la même façon que l'énergie mécanique totale en fonction de la vitesse de rotation et du débit (Figure V.9). Dans la plupart des cas, ces valeurs d'*EMS* partielles sont comprises entre 50 et 300 kWh/t et sont plus faibles que celles mesurées lors du compoundage au mélangeur interne. Pour les Tencel® 33% compoundées avec un débit plus faible, l'*EMS* partielle est en revanche plus importante que pour les autres mélanges avec des valeurs comprises en 450 et 800 kWh/t. Ludovic® permet également de prédire la température de la matière en sortie de filière et on retrouve une bonne concordance avec la température mesurée à l'aide d'un thermocouple. (Figure V.13b).



**Figure V.13.** Comparaison entre les valeurs calculées par Ludovic et les valeurs mesurées expérimentalement.  
(a) Energie mécanique spécifique. (b) Température matière en sortie de filière

Le temps de séjour et la déformation cumulée le long du profil de vis ont également été estimés avec Ludovic<sup>®</sup>. Ainsi, la déformation cumulée subie par les fibres et leur temps de séjour dans l'extrudeuse peuvent être accessibles. Ils sont représentés sur la Figure V.14 en fonction de la vitesse de rotation des vis.



**Figure V.14.** Temps de séjour et déformation cumulée subis par les fibres calculés avec Ludovic<sup>®</sup>. (a) Evolution du temps de séjour avec  $N$  et avec  $Q$  pour les quatre formulations étudiées. (b) Evolution de la déformation cumulée avec  $N$  et avec  $Q$  pour les quatre formulations étudiées

Le temps de séjour des fibres a tendance à diminuer légèrement avec la vitesse de rotation et, de façon logique, il diminue avec le débit (Figure V.14a). Ainsi, les fibres de lin sont restées entre 25 et 45 secondes dans l'extrudeuse. Les fibres Tencel<sup>®</sup>, extrudées avec des débits plus faibles, sont quant à elles demeurées plus longtemps dans l'extrudeuse, environ 70-75 secondes pour le taux 20 % et environ 110-120 secondes pour le taux 33 %. De façon prévisible, la déformation cumulée subie par les fibres augmente avec la vitesse de rotation et diminue avec le débit (Figure V.14b). Ainsi, les fibres de lin ont été soumises à une déformation cumulée plus faible (de 2 900 à 7 700) que les fibres Tencel<sup>®</sup> (de 6 900 à 20 700). Ces temps de séjours et ces déformations cumulées sont en dessous de

ceux subis par les fibres au mélangeur interne comme on va le voir par la suite. Tous les paramètres de l'écoulement mesurés et calculés avec Ludovic<sup>®</sup> sont répertoriés en Annexe 3.

### II.3 Vérification de la dispersion et du dosage des fibres

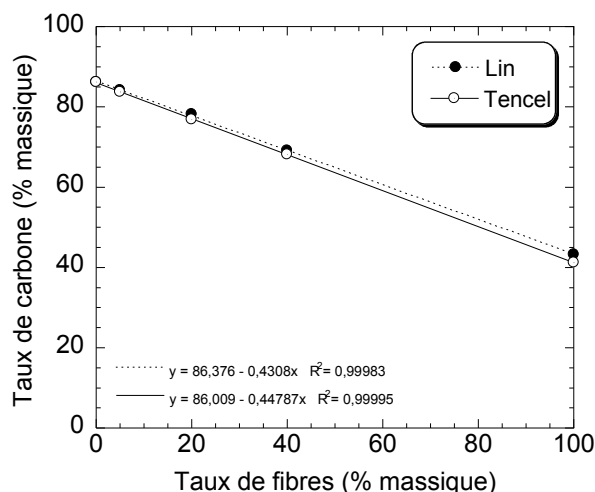
Il est important de vérifier que le dosage s'est déroulé correctement et que les fibres sont bien réparties de façon homogène dans les compounds. Ce contrôle s'est effectué dans un premier temps de façon visuelle et aucun changement de couleur ou autre signe distinctif n'est apparu. Comme pour le mélangeur interne, des plaques très fines de PP/lin ont été compressées et observées par transparence (cf Chapitre IV, paragraphe III.3) (les fibres Tencel<sup>®</sup>, par contre, ne se distinguent pas dans la matrice PP). Les fibres de lin paraissent alors bien réparties sur tout le volume de la plaque et aucun amas n'est observé.

Afin de vérifier la teneur en fibres dans les composites extrudés, ceux-ci ont été dissous dans de la décaline avec la même méthodologie que lors de l'extraction des fibres pour réaliser les analyses d'image. La solution a ensuite été filtrée à chaud et les fibres ont été lavées à l'eau, séchées et pesées. Néanmoins, la masse de fibres obtenue est très largement au dessus de celle attendue. En effet, la solution PP/PP-g-MA recristallise dans le filtre et il apparaît très ardu de séparer totalement les fibres de cette matrice.

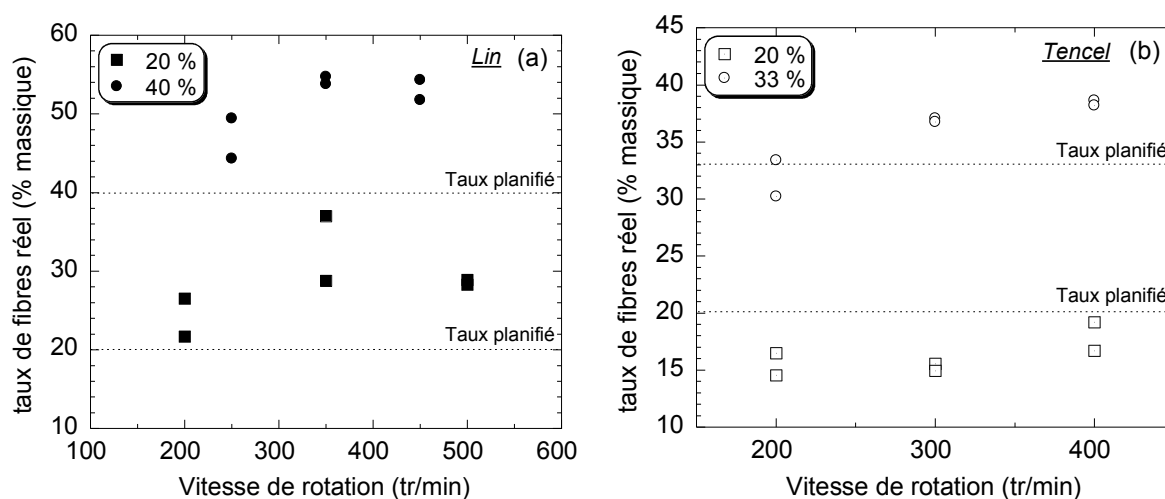
Une autre méthode développée par Mahrholz et Riedel (2009) est alors parue intéressante pour estimer ce taux de fibres. Elle se base sur la quantification du taux de carbone des échantillons par analyse élémentaire. En effet, les structures moléculaires de la matrice PP/PP-g-MA et des composés présents dans les fibres sont assez divergentes. Par exemple, le PP est constitué d'environ 86 % de carbone alors que la cellulose en comprend 44 %. Ainsi, des composites réalisés avec 20 % en masse de fibres cellulosiques n'ont pas la même teneur en carbone que des composites renforcés avec 40 % en masse de fibres. Une calibration avec des échantillons dont la teneur en fibres est connue est un préalable à l'analyse des compounds issus de l'extrusion. Dans un premier temps, les échantillons issus du mélangeur interne réalisés avec 5 %, 20 % et 40 % de fibres, les fibres seules, le PP seul et un mélange PP/ 3% PP-g-MA sont soumis à une analyse élémentaire.

Les résultats du PP seul et du mélange PP/PP-g-MA sont similaires, avec un taux de carbone avoisinant 86 %. Les taux de carbone des fibres de lin et Tencel<sup>®</sup> ont été déterminés égaux respectivement à 43 et 41 %, avec un coefficient de variation de 5 % dans les deux cas. Par contre, pour tous les autres essais, le coefficient de variation est inférieur à 1 %. Cette plus grande erreur remarquée pour les fibres ne provient pas de différences de composition chimique d'un lot analysé à l'autre, car sinon elle ne serait pas aussi présente pour les fibres Tencel<sup>®</sup> qui sont pures en cellulose. Il est plus probable que cela provienne d'une certaine humidité résiduelle demeurée dans les fibres malgré le séchage et qui aurait perturbé les mesures.

L'évolution de la teneur en carbone en fonction du taux de fibres dans les composites est présentée sur la Figure V.15. Une régression linéaire est tracée à la fois pour les fibres Tencel<sup>®</sup> et pour les fibres de lin. Les très bons coefficients de corrélation obtenus montrent que cet étalonnage est une bonne base pour déterminer la teneur en fibres des composites extrudés en fonction de leur contenu en carbone. Pour chacun des compounds, deux échantillons de quelques mg ont été analysés et les résultats sont exposés sur la Figure V.16.



**Figure V.15.** Courbes d'étalonnage. Evolution du taux de carbone en fonction du taux de fibres contenu dans les composites préparés au mélangeur interne (et taux de carbone du PP seul et des fibres seules)



**Figure V.16.** Détermination par analyse élémentaire du taux de fibres dans deux échantillons de chaque composite extrudé. (a) Taux de fibres des composites PP/lin. (b) Taux de fibres des composites PP/Tencel®

Etant donné que les mesures sur les deux échantillons de chaque formulation sont relativement proches, le dosage paraît régulier, excepté pour le composite réalisé avec 20 % de lin à 350 tr/min pour lequel le taux de fibres varie de 29 à 39 % entre les deux échantillons testés. Pour le lin, la quantité de fibres introduites est supérieure aux quantités prévues. Toutefois, les résultats issus de cette méthode sont à relativiser. En effet, seulement quelques mg ont été analysés et cette quantité est infime pour pouvoir être représentative de tout le jonc. Il aurait été également intéressant de réaliser ces mesures sur des échantillons provenant d'éprouvettes injectées. En effet, la phase d'injection permet généralement d'homogénéiser la teneur en fibres des compounds et de restreindre les variations très locales. Avec le recul, il aurait été préférable de choisir une méthode qui permette d'analyser une quantité de compound plus importante. Une extraction des fibres par Soxhlet plutôt que par dilution directe aurait par exemple pu être judicieuse afin d'éviter la filtration de la matrice et sa recristallisation. En conclusion, même si ces résultats peuvent être discutés, ils seront intéressants pour la discussion sur les propriétés mécaniques.



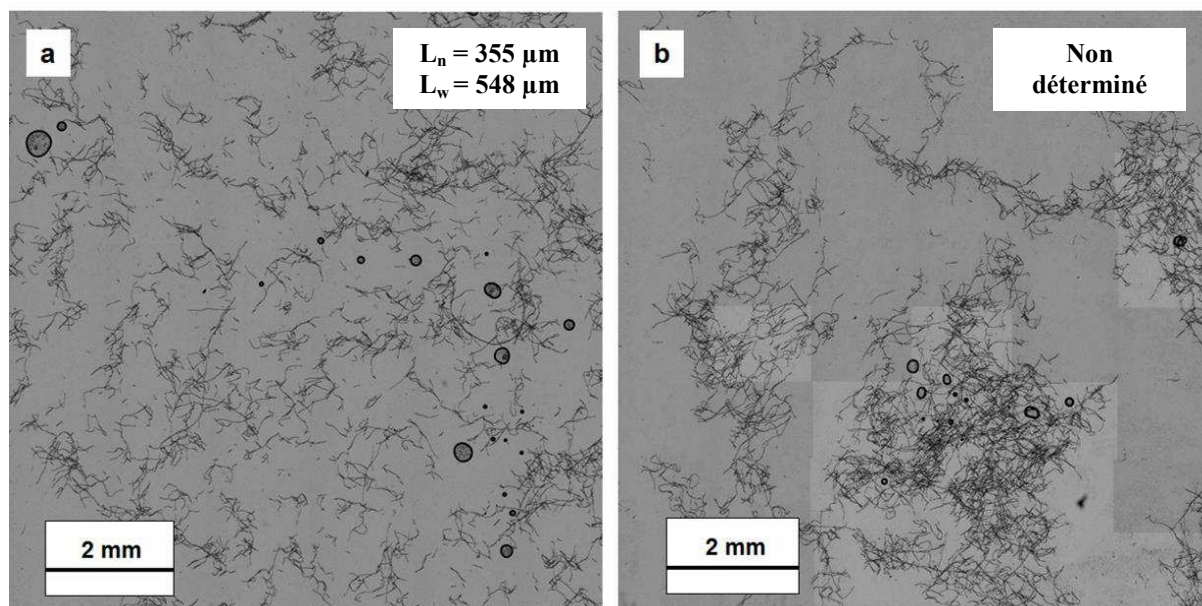
### III – Influence des conditions d’extrusion sur les dimensions des fibres et comparaison avec les résultats issus du mélangeur interne

La casse des fibres pendant l’extrusion est-elle influencée et contrôlée par les mêmes paramètres que ceux décrits lors du chapitre précédent avec le mélangeur interne ? Les objectifs de cette partie sont d’étudier l’impact de la vitesse de rotation des vis et de la concentration en fibres sur les dimensions finales des fibres et de réaliser un parallèle entre les procédés de compoundage par extrudeuse bivis et par mélangeur interne. Les dimensions des fibres ont été analysées de la même manière que lors du Chapitre IV pour les composites chargés à 20 et 40 % en masse de fibres. Les grandeurs caractéristiques des fibres pour tous les composites réalisés par extrusion bivis ainsi que l’EMS subie par les fibres sont données en Annexe 1 ( $L_n$ ,  $L_m$ ,  $L_w$ ,  $L_{max}$ ,  $D_n$ ,  $D_w$ ,  $D_{max}$ ,  $(L/D)_n$ ,  $(L/D)_w$ ,  $(L/D)_{max}$ ).

#### III.1 Composites avec des fibres Tencel®

##### III.1.1 Influence de la vitesse de rotation et de la concentration en fibres

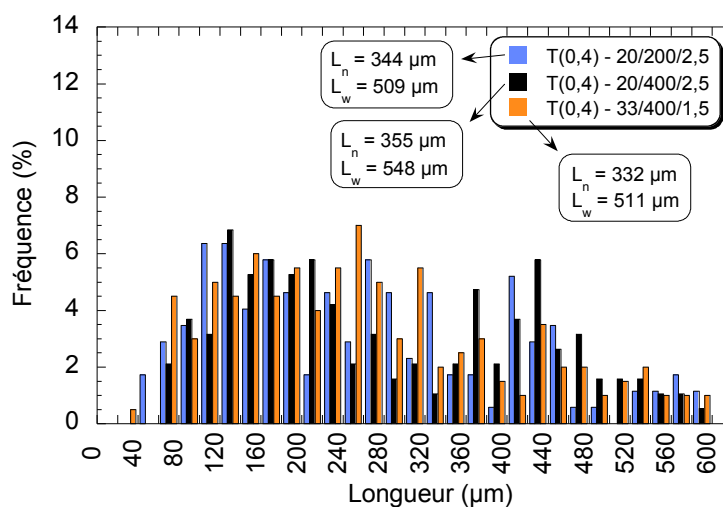
Les fibres extraites du composite préparé avec 20 % de fibres à 400 tr/min (T(0,4)-20/400/2,5) sont visibles sur les cartographies de la Figure V.17. Contrairement aux fibres Tencel® 0,4 mm extraites des composites préparés au mélangeur interne, il apparaît ici que certaines cartographies sont inexploitables et que des fibres restent emmêlées ou s’emmêlent dans le solvant (Figure V.17b). Il est donc fort probable que les fibres Tencel® présentes dans les compounds extrudés soient restées plus longues que celles dans les compounds préparés en mélangeur interne.



**Figure V.17.** Cartographies des fibres Tencel® 0,4 mm extraites, réalisées par un assemblage de photos de microscopie optique. (a) Fibres extraites du composite T(0,4)-20/400/2,5 préparé par extrusion.  
(b) Fibres emmêlées extraites du même composite qu’en (a)

Les influences de la vitesse de rotation des vis et de la concentration en fibres sur les distributions de longueurs finales des fibres Tencel® sont présentées sur la Figure V.18. Les distributions de taille sont très larges. Contrairement aux composites préparés au mélangeur interne, aucune différence n'est remarquée entre une vitesse de rotation de 200 tr/min et une vitesse de 400 tr/min pour ces composites chargés à 20 %. Il en est de même pour les composites chargés à 33 % en masse de fibres (cf Annexe 1). De plus, aucune influence de la concentration n'apparaît non plus, alors qu'il en existait une au mélangeur interne : des fibres ajoutées avec un taux de 40 % se cassaient davantage que lorsqu'elles étaient ajoutées à 20 %. On peut supposer ici que les taux de fibres ajoutés lors de l'extrusion (20 et 33 %) ne sont pas assez différents pour qu'une distinction significative, qui ne soit pas comprise dans l'écart type, apparaisse dans les dimensions finales des fibres. Une autre explication envisageable est que les fibres restent plus longues dans le cas de l'extrusion. Ainsi, elles pourraient davantage se protéger de la casse à des concentrations plus importantes. Les phénomènes de casse par friction et par hausse de la viscosité à plus forte concentration se contrebalanceraient alors avec le phénomène d'« auto-protection » des fibres restées plus longues.

Toutefois, comme énoncé plus haut, ces analyses sont à relativiser car elles ne portent pas sur l'ensemble des fibres du compound, certaines fibres n'étant pas analysables (Figure V.17b). Quoiqu'il en soit, on peut conclure que les fibres Tencel® issues des composites extrudés sont demeurées plus longues que celles présentes dans les composites préparés au mélangeur interne.

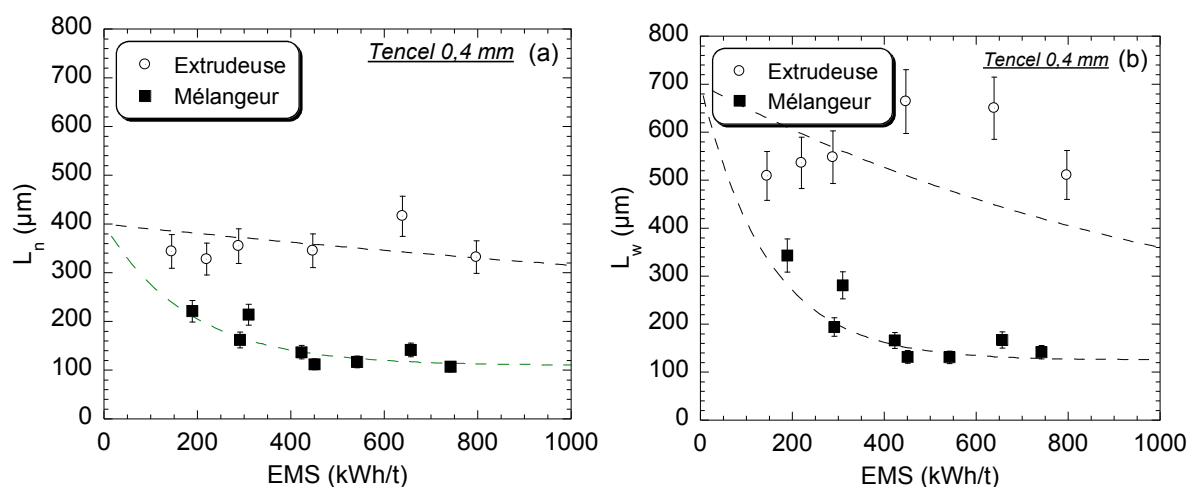


**Figure V.18.** Influence de la vitesse de rotation des vis et de la concentration en fibres sur les distributions de longueurs finales des fibres Tencel® 0,4 mm

### III.1.2 Influence de l'EMS – Comparaison avec les résultats du mélangeur interne

Les évolutions de  $L_n$  et de  $L_w$  avec l'EMS à la fois pour les cas du mélangeur interne et de l'extrudeuse sont représentées sur la Figure IV.19. Comme exposé dans le Chapitre IV, paragraphe III.5.1, une erreur de 10 % est considérée sur  $L_n$  et une erreur de 20 % est prise en compte pour  $L_w$ . Contrairement au mélangeur interne où une évolution de ces longueurs moyennes est observée avec l'EMS ( $L_n$  et  $L_w$  décroissent avec l'EMS et se stabilisent autour d'une valeur de l'EMS de 400-500

kWh/t), très peu de variation est observée pour les longueurs moyennes des fibres issus des composites extrudés. Ces fibres conservent une  $L_n$  autour de 350  $\mu\text{m}$  et une  $L_w$  autour de 550  $\mu\text{m}$  quelle que soit la sévérité des conditions de mélange en extrusion.



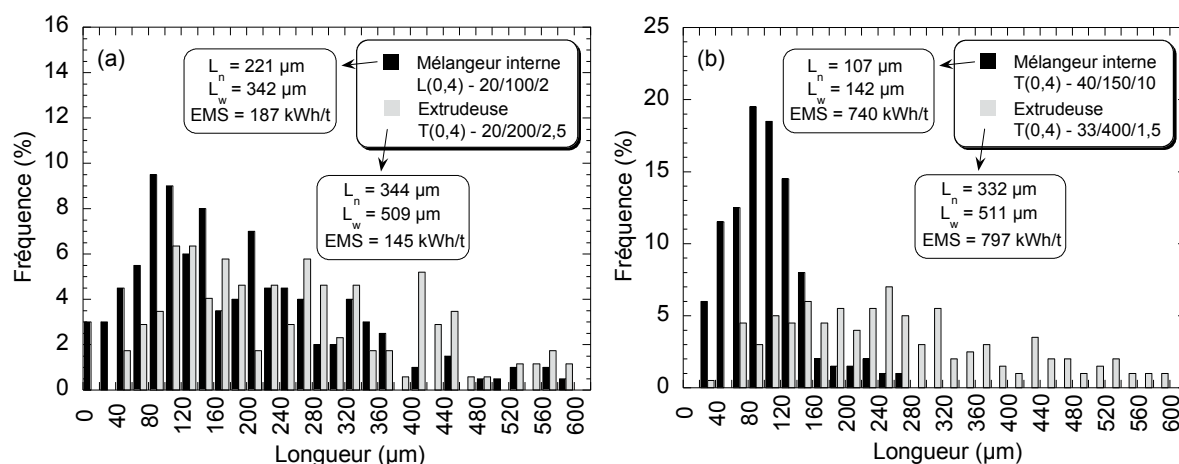
**Figure V.19.** Comparaison des longueurs moyennes des fibres Tencel® 0,4 mm extraites des composites préparés par extrusion et par mélangeur interne. (a) Evolution de la longueur moyenne en nombre ( $L_n$ ) des fibres en fonction de l'EMS. (b) Evolution de la longueur moyenne pondérée ( $L_w$ ) des fibres en fonction de l'EMS. Les courbes sont obtenues avec le modèle modifié de Shon-Liu-White (2005) (Inceoglu et al. (2011), Equation IV.4)

Dans une étude menée par Inceoglu et al. (2011) sur la casse de fibres de verre dans une matrice polyamide, il a été observé que la majeure partie de la casse se déroule pour une EMS très faible inférieure à 25 kWh/t (Figure I.35). Ils ont également observé que la casse des fibres au mélangeur interne se passe moins brutalement et que le plateau est atteint pour une EMS plus forte. Cela est différent pour les fibres Tencel® puisqu'elles ne se fracturent pratiquement pas en extrusion bivis (taux de casse pratiquement nul). Etant donné qu'il n'y a presque pas d'attrition des fibres, il est possible que les fibres emmêlées non analysées aient finalement les mêmes longueurs que les fibres analysées. Les constantes de casse et les longueurs moyennes minimales des fibres qui sont obtenues en appliquant le modèle modifié de Shon-Liu-White (2005) (Inceoglu et al. (2011)) sont données dans le Tableau V.2.

**Tableau V.2.** Constantes de casse et longueurs infinies estimées par le modèle modifié de Shon-Liu-White (2005) [Inceoglu et al. (2011)]

Modèle de Inceoglu et al. Tencel® 0,4 mm	Constante de casse $k'((kWh.t)^{-1})$	Longueur infinie $L_\infty (\mu\text{m})$
$L_n$ (extrusion)	$3,4 \cdot 10^{-4}$	105
$L_n$ (mélangeur)	$5,2 \cdot 10^{-3}$	105
$L_w$ (extrusion)	$9,0 \cdot 10^{-4}$	125
$L_w$ (mélangeur)	$6,9 \cdot 10^{-3}$	125

Les distributions de longueurs présentées sur la Figure V.20 viennent confirmer ces différences de comportement des fibres suivant qu'elles sont issues de composites extrudés ou préparés en mélangeur interne.



**Figure V.20.** Comparaison des distributions de longueurs des fibres Tencel® 0,4 mm extraites des composites préparés par extrusion et par mélangeur interne.

(a) Pour une faible EMS autour de 200 kWh/t. (b) Pour une forte EMS autour de 750 kWh/t

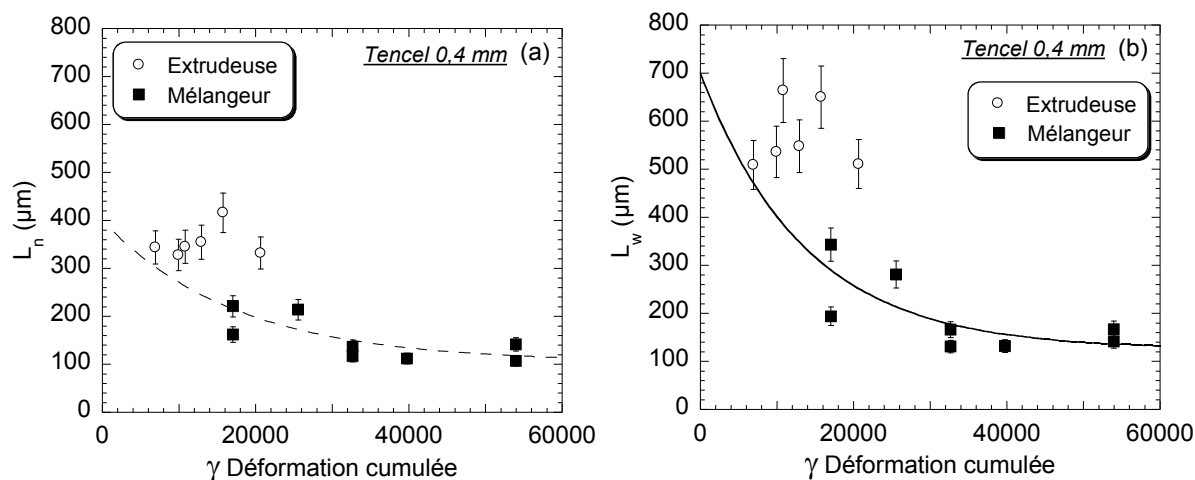
Pour une faible EMS autour de 200 kWh/t (Figure V.20a), les distributions de longueurs des fibres Tencel® 0,4 mm sont proches, mêmes si les fibres extrudées conservent une  $L_n$  finale supérieure aux fibres qui ont subi le mélangeur interne (344 µm contre 221 µm). En revanche, pour une forte EMS autour de 750 kWh/t, le décalage entre les distributions de longueurs est plus flagrant (Figure V.20b), et les fibres extrudées conservent une  $L_n$  de 332 µm contre 107 µm pour les fibres issues du mélangeur interne.

On se rend bien compte ici que l'EMS fonctionne mal comme paramètre unique pour décrire la casse des fibres Tencel®, quel que soit le procédé de mélange. Une grande différence dans les conditions opératoires entre les procédés de mélangeur interne et d'extrusion est le temps de séjour des fibres. Les fibres sont systématiquement restées plus de 2 minutes dans la chambre du mélangeur et moins de 2 minutes dans l'extrudeuse (entre 70 et 120 secondes). Pour tenir compte davantage de ce paramètre temps qui s'est déjà révélé être très important lors de l'étude en mélangeur interne, il a été décidé de revenir au modèle initial proposé par Shon-Liu-White (2005) et d'explorer l'influence de la déformation cumulée.

### III.1.3 Influence de la déformation cumulée – Comparaison avec les résultats du mélangeur interne

Les évolutions de  $L_n$  et de  $L_w$  avec la déformation cumulée à la fois pour les cas du mélangeur interne et de l'extrudeuse sont représentées sur la Figure V.21. Les constantes de casse et longueurs infinies estimées par le modèle de Shon-Liu-White (2005) sont données dans le Tableau V.3. La casse des fibres Tencel® 0,4 mm peut donc être prédite par une loi unique pour les procédés de mélangeur interne et d'extrusion bivis. Cette loi fait intervenir la déformation cumulée qui est le produit du taux

de cisaillement et du temps de mélange. Plus que l'énergie mécanique, c'est le temps qui est important et qui conditionne la rupture des fibres flexibles Tencel®. Les observations rhéo-optiques du Chapitre III qui montraient que la casse des fibres intervenait par fatigue viennent appuyer ces résultats.



**Figure V.21.** Comparaison des longueurs moyennes des fibres Tencel® 0,4 mm extraites des composites préparés par extrusion et par mélangeur interne. (a) Evolution de la longueur moyenne en nombre ( $L_n$ ) des fibres en fonction de la déformation cumulée. (b) Evolution de la longueur moyenne pondérée ( $L_w$ ) des fibres en fonction de la déformation cumulée. Les courbes sont obtenues avec le modèle de Shon-Liu-White (2005) (Equation IV.2)

**Tableau V.3.** Constantes de casse et longueurs infinies estimées par le modèle de Shon-Liu-White (2005)

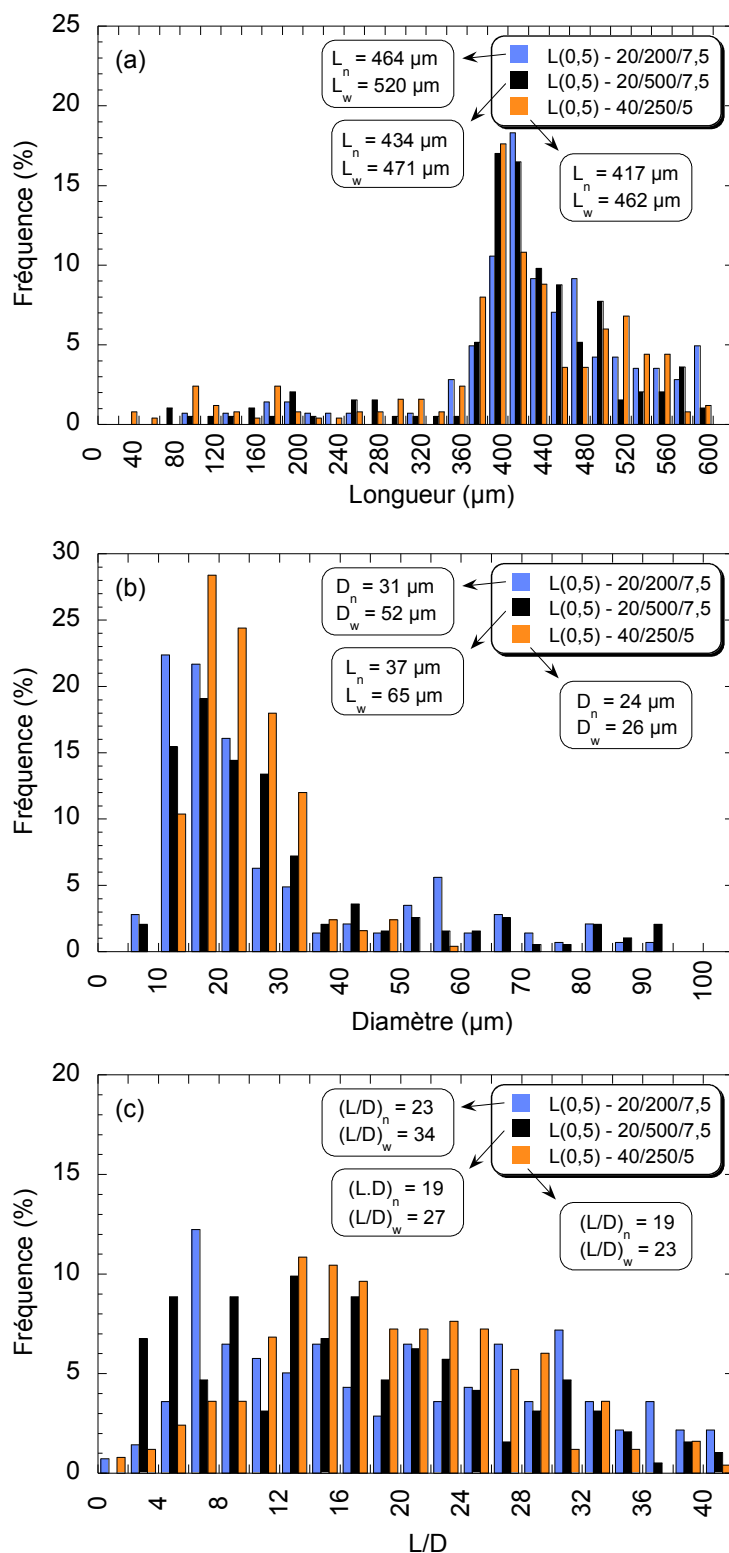
Modèle de Shon-Liu-White Tencel® 0,4 mm	Constante de casse $k$	Longueur infinie $L_\infty$ ( $\mu\text{m}$ )
$L_n$ (extrusion et mélangeur)	$5,8 \cdot 10^{-5}$	105
$L_w$ (extrusion et mélangeur)	$7,3 \cdot 10^{-5}$	125

## III.2 Composites avec des fibres de lin

### III.2.1 Influence de la vitesse de rotation et de la concentration en fibres

Contrairement aux fibres Tencel® de 0,4 mm, les fibres de lin de 0,5 mm ne sont jamais apparues emmêlées dans le solvant et ont pu être toutes analysées. L'influence de la vitesse de rotation sur les distributions de longueurs, diamètres et rapports de forme des fibres de lin sont présentées sur la Figure V.22. Les distributions de longueurs des composites L(0,5)-20/200/7,5, L(0,5)-20/500/7,5 se superposent (Figure V.22a).

Etant donné que les composites avec 20 et 40 % de fibres ont dû être préparés avec un débit différent (respectivement 7 et 5 kg/h), on ne peut pas conclure sur l'impact de la concentration en fibres. La distribution de longueurs du composite L(0,5)-40/250/5 se superpose à celles des composites chargés à 20 % (Figure V.22a).



**Figure V.22.** Influence de la vitesse de rotation des vis et de la concentration en fibres sur les distributions de dimensions finales des fibres de lin 0,5 mm. (a) Distributions de longueurs. (b) Distributions de diamètres. (c) Distributions de rapports de forme

Quelles que soient les conditions d'extrusion (parmi celles testées), les longueurs finales des fibres de lin dans les compounds sont similaires. En revanche, des différences sont observées pour le

diamètre, et notamment pour une plus forte concentration et un plus faible débit (Figure V.22b)..Enfin, les distributions de rapports de forme sont relativement similaires, quelles que soient les conditions de mélange ou la concentration en fibres (Figure V.22c).

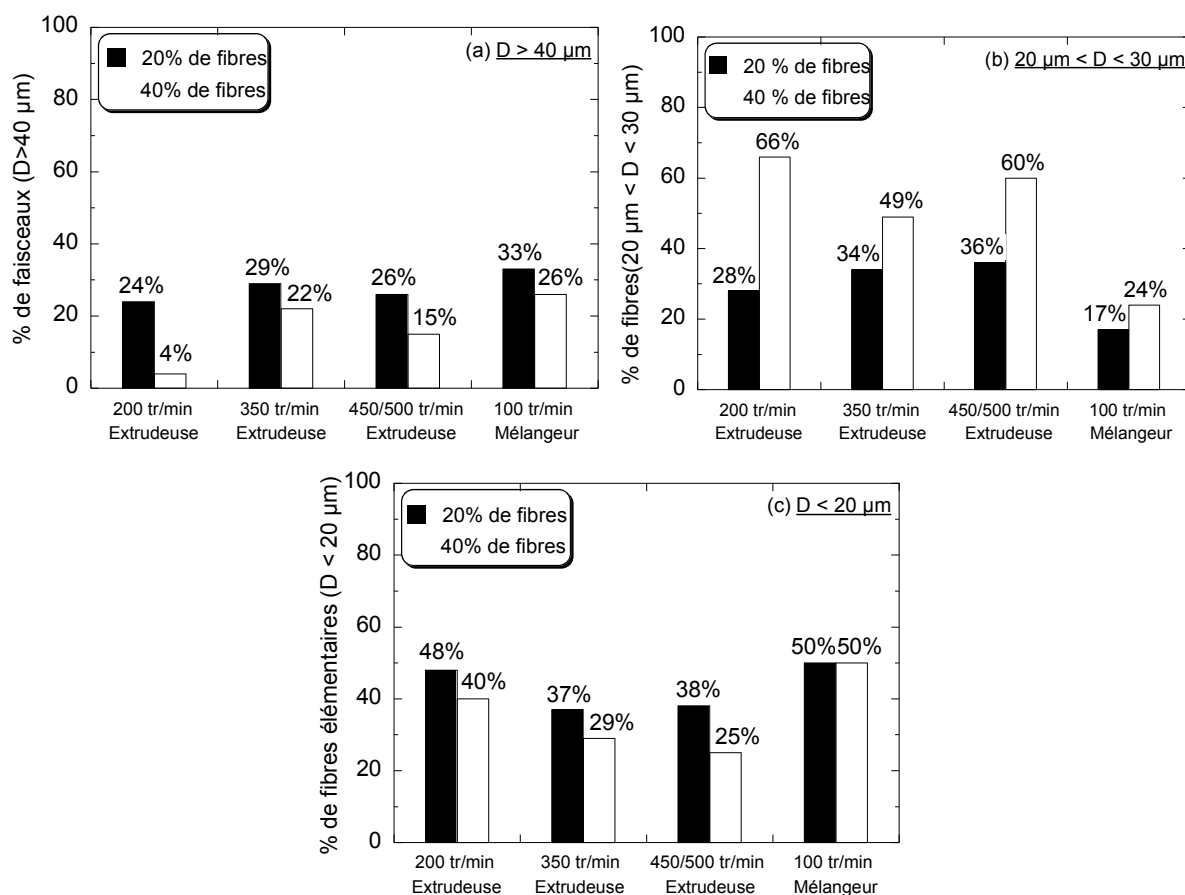
**Tableau V.4.** Diamètres des fibres de lin dans les composites extrudés avec 20 et 40 % de fibres  
Dispersion des diamètres avec le coefficient de variation (C.V)

%	Extrudeuse	$D_n$ ( $\mu m$ )	C.V (%)	$D_w$ ( $\mu m$ )	$D_{max}$ ( $\mu m$ )
20%	L(0,5)-20/200/7,5	31	84	52	158
	L(0,5)-20/350/7,5	35	77	56	137
	L(0,5)-20/500/7,5	37	89	65	202
40%	L(0,5)-40/250/5	24	33	26	56
	L(0,5)-40/350/5	31	55	40	111
	L(0,5)-40/450/5	29	48	35	88

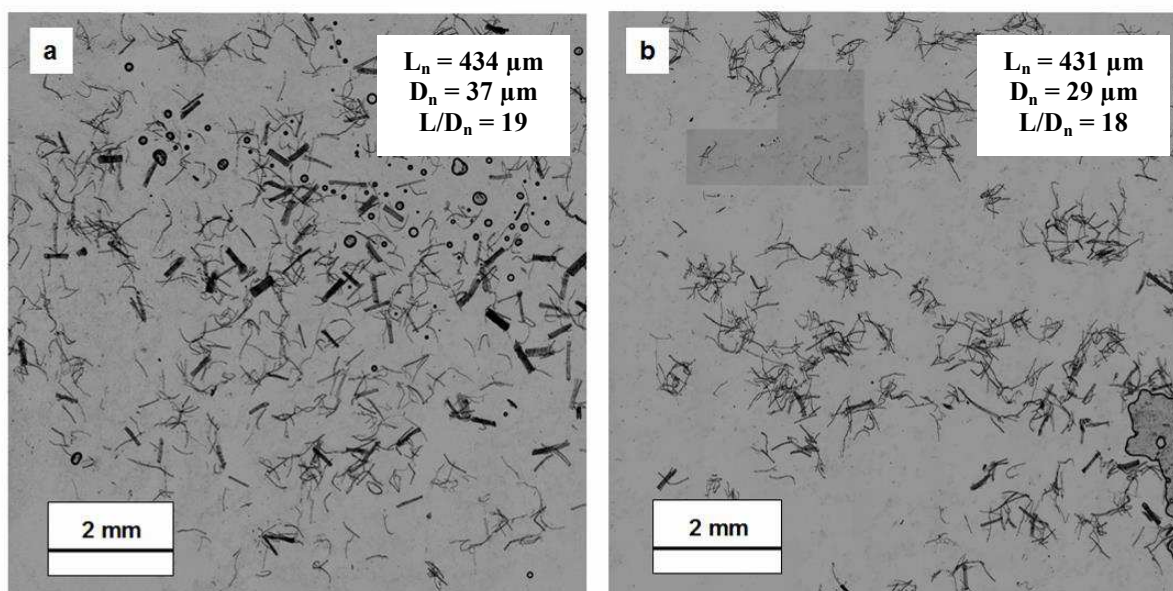
Les Figures V.23 et V.24 illustrent la précédente remarque sur les distributions de diamètres et montrent qu'il reste davantage de faisceaux de fibres ( $D > 40\mu m$ ) pour les composites chargés à 20 % et préparés avec un temps de séjour des fibres plus faible, d'environ 30 secondes contre 40 secondes pour les composites chargés à 40 %. La Figure V.23a représente le pourcentage de fibres dont les diamètres sont demeurés supérieurs à 40  $\mu m$ . Les faisceaux de fibres mélangés plus longtemps se sont davantage dissociés puisqu'il reste entre 4 et 15 % de faisceaux dont le diamètre est supérieur à 40  $\mu m$  contre 24 à 33 % pour les fibres étant restées 30 secondes dans l'extrudeuse. Pour les composites extrudés à 40 %, la majeure partie des fibres possède un diamètre compris entre 20 et 30  $\mu m$  (Figure V.23b). En revanche, les composites avec 20 % de fibres comportent eux à la fois davantage de faisceaux et de fibres élémentaires avec un diamètre inférieur à 20  $\mu m$  (Figure V.23c). Leurs distributions en diamètres sont plus dispersées comme en témoignent les coefficients de variation (Tableau V.4). Enfin, les fibres compoundées en mélangeur interne ont subi un temps de mélange plus important qu'en extrusion et elles se présentent davantage sous forme de fibres élémentaires puisque 50 % des faisceaux se sont totalement dissociés. En revanche malgré ce temps de séjour plus fort, il demeure tout de même une quantité non négligeable de faisceaux avec 30 % possédant un diamètre supérieur à 40  $\mu m$ .

Les cartographies des fibres extraites (Figure V.24) viennent appuyer ces observations, puisqu'il ne reste pratiquement plus de gros faisceaux pour le composite chargé à 40 % de fibres (L(0,5)-40/200/5).





**Figure V.23.** Influence de la vitesse de rotation des vis et de la concentration sur les diamètres des fibres de lin 0,5 mm. (a) % de faisceaux avec un diamètre  $> 40 \mu\text{m}$ . (b) % de fibres (fibres élémentaires ou faisceaux) avec un diamètre compris entre 30 et  $40 \mu\text{m}$ . (c) % de fibres élémentaires avec un diamètre inférieur à  $20 \mu\text{m}$



**Figure V.24.** Cartographies des fibres de lin 0,5 mm extraites, réalisées par un assemblage de photos de microscopie optique. (a) Fibres extraites du composite L(0,5)-20/500/7,5 préparé par extrusion.

(b) Fibres extraites du composite L(0,5)-40/450/5 préparé par extrusion

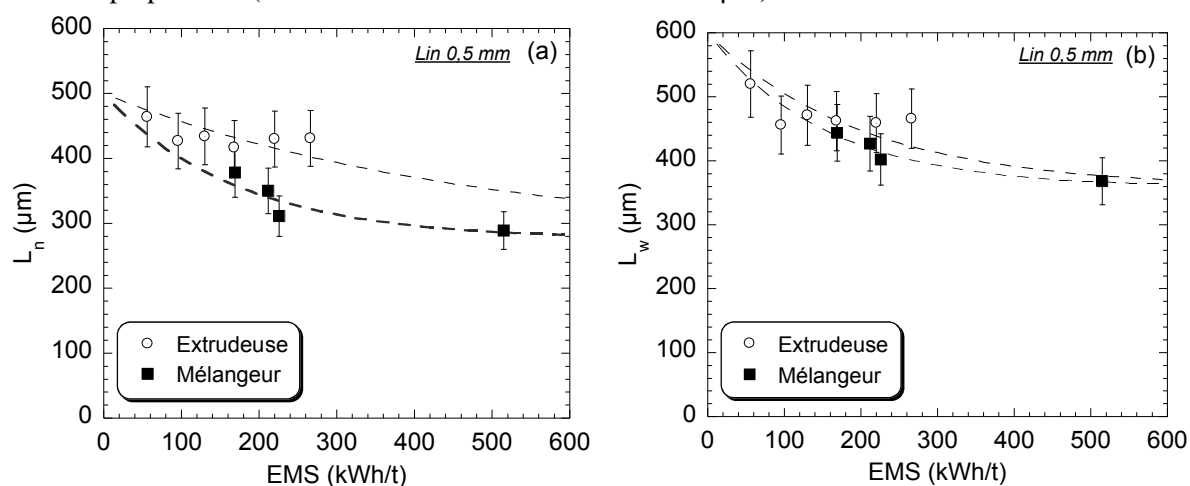


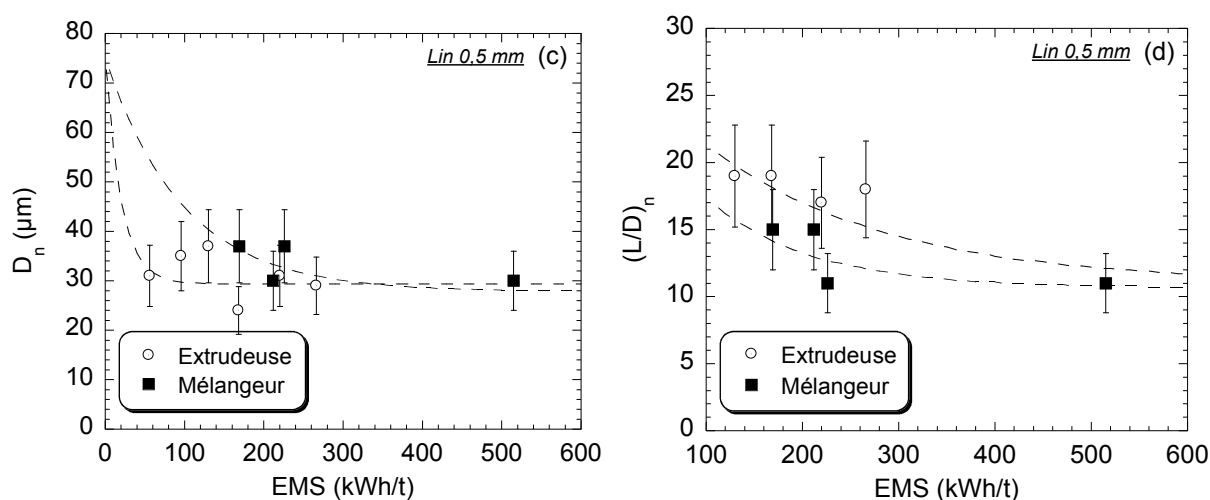
Pour l'étude en mélangeur interne, aucune influence de la concentration en fibres de lin n'avait été observée. Il est fort probable ici que les différences de comportements entre les mélanges soient donc davantage impactés par le temps de séjour des fibres plutôt que par leur concentration. Il a déjà été vu dans le Chapitre IV que le temps de mélange est très important et que la casse des fibres cellulosiques se déroule dès les premières minutes de la même façon que pour les fibres de verre. Ces observations sont très donc intéressantes et semblent indiquer qu'une différence de seulement 10 secondes dans le temps de séjour en extrusion soit déjà différenciante dans la décohésion des faisceaux de lin

### III.2.2 Influence de l'EMS – Comparaison avec les résultats du mélangeur interne

Les évolutions de  $L_n$ , de  $L_w$ , de  $D_n$  et de  $(L/D)_n$  avec l'EMS à la fois pour les cas du mélangeur interne et de l'extrudeuse sont représentées sur la Figure V.25. Quelle que soit l'EMS, ces valeurs moyennes sont relativement stables. Elles semblent dépendre davantage du type de procédé plutôt que de l'EMS. Ainsi, les fibres de lin ont une  $L_n$  autour de 450  $\mu\text{m}$  dans les compounds extrudés et une  $L_n$  plus faible autour de 300-350  $\mu\text{m}$  pour les composites préparés au mélangeur interne. Comme pour les fibres Tencel®, les fibres de lin issues du procédé d'extrusion sont plus longues et possèdent un rapport de forme moyen plus élevé (autour de 20 contre 10-15 pour le mélangeur interne). Ces fibres initialement de 0,5 mm ne se fragmentent pratiquement pas en longueur et le taux de casse est très faible. Cette observation avait déjà été faite par Ausias et *al.* (2013) lors de l'extrusion monovis de fibres de lin 0,5 mm avec du polypropylène. Ces fibres avaient une longueur finale moyenne comprise entre 350  $\mu\text{m}$  et 450  $\mu\text{m}$  dans le compound.

Pour le diamètre, il est difficile de conclure en observant le diamètre moyen en nombre ( $D_n$ ) étant donné les dispersions. A partir d'une EMS faible de 50 kWh/t, le diamètre moyen final atteint une valeur stable comprise entre 30  $\mu\text{m}$  et 40  $\mu\text{m}$  pour la plupart des mélanges, quel que soit leur mode de préparation (diamètre initial des fibres autour de 80  $\mu\text{m}$ ).





**Figure V.25.** Comparaison des longueurs moyennes des fibres de lin 0,5 mm extraites des composites préparés par extrusion et par mélangeur interne. (a) Evolution de la longueur moyenne en nombre ( $L_n$ ) des fibres en fonction de l'EMS. (b) Evolution de la longueur moyenne pondérée ( $L_w$ ) des fibres en fonction de l'EMS. (c) Evolution du diamètre moyen en nombre ( $D_n$ ) des fibres en fonction de l'EMS. (d) Evolution du rapport de forme moyen en nombre  $(L/D)_n$  des fibres en fonction de l'EMS. Les courbes sont obtenues avec le modèle modifié de Shon-Liu-White (2005) (Inceoglu et al. (2011), Equation IV.4)

Le modèle modifié de Shon-Liu-White a été appliqué pour prédire les évolutions de  $L_n$ ,  $L_w$ ,  $D_n$  et  $(L/D)_n$ . Pour le rapport de forme des fibres qui augmente au cours du procédé de compoundage, la loi donnée dans le Chapitre IV (Equation IV.4) a été modifiée en :

$$\frac{L}{D}(t) = \left[ \left( \frac{L}{D} \right)_0 + \left( \frac{L}{D} \right)_\infty \right] \exp(-k' EMS) + \left( \frac{L}{D} \right)_\infty \quad [\text{Eq V.4}]$$

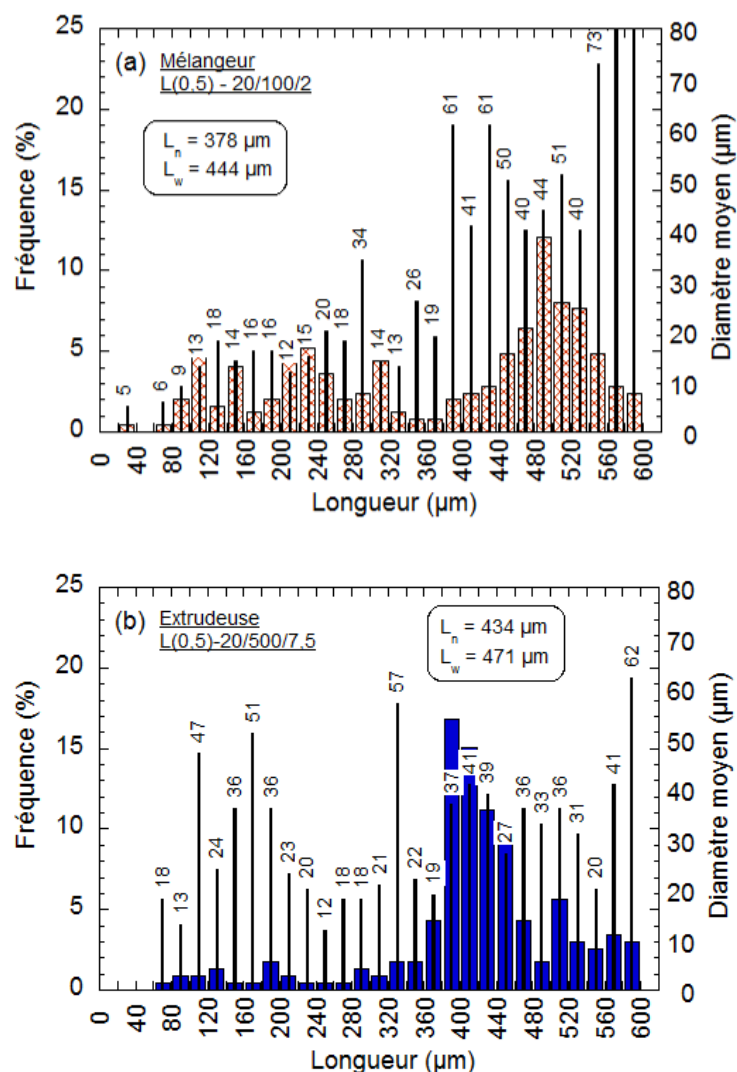
Les résultats sont présentés dans le Tableau V.5.

**Tableau V.5.** Constantes de casse et longueurs infinies estimées par le modèle modifié de Shon-Liu-White (2005) (Inceoglu et al. (2011))

Modèle de Inceoglu et al. <b>Lin 0,5 mm</b>	Constante de casse $k'((kWh.t)^{-1})$	Longueur infinie $L_\infty (\mu m)$
$L_n$ (extrusion)	$2,1 \cdot 10^{-3}$	275
$L_n$ (mélangeur)	$5,9 \cdot 10^{-3}$	275
$L_w$ (extrusion)	$5,0 \cdot 10^{-3}$	358
$L_w$ (mélangeur)	$6,5 \cdot 10^{-3}$	358
$D_n$ (extrusion)	$3,9 \cdot 10^{-2}$	28
$D_n$ (mélangeur)	$1,0 \cdot 10^{-2}$	28
$(L/D)_n$ (extrusion)	$5,4 \cdot 10^{-3}$	11
$(L/D)_n$ (mélangeur)	$9,4 \cdot 10^{-3}$	11

Si l'on compare ces résultats avec ceux de Beaugrand et Berzin (2012), on se rend compte que la constante  $k'$  qu'ils ont déterminée égale  $3.10^{-2} \text{ (kWh.t)}^{-1}$  est supérieure à la nôtre. Dans leurs cas, il s'agissait de fibres de chanvre initiales plus longues de 2 cm, ce qui explique cette différence (matrice polycaprolactone compoundée avec des fibres de chanvre par extrusion bivis).

La Figure V.26 compare les distributions de longueurs des fibres dans des compounds 20 % issus du mélangeur interne (Figure V.26a) et dans des compounds 20 % issus de l'extrudeuse (Figure V.26b).



**Figure V.26.** Comparaison des distributions de longueurs des fibres de lin 0,5 mm extraites des composites préparés par extrusion et par mélangeur interne, pour des *EMS* équivalentes. L'ordonné de gauche correspond à la fréquence de fibres présentes dans la classe de longueurs considérée. Cette fréquence en pourcentage est représentée par les barres épaisses de couleur. L'ordonnée de droite correspond au diamètre moyen en nombre que les fibres d'une classe de longueurs donnée possèdent. Il est représenté par les barres fines noires.  
 (a) Composite L(0,5)-20/100/2 préparé au mélangeur interne ( $EMS=169 \text{ kWh/t}$ ). (b) Composite L(0,5)-20/500/7,5 préparé par extrusion bivis ( $EMS=130 \text{ kWh/t}$ )

Comme discuté à l'instant, les résultats sont distincts entre ces deux procédés et les dimensions moyennes finales des fibres sont différentes. Les formes des distributions de longueurs diffèrent également. Dans le cas du mélangeur interne, celles-ci sont bimodales et présentent deux pics, l'un autour de 220  $\mu\text{m}$  et le second autour de 480  $\mu\text{m}$  (Figure V.26a). Les distributions de longueurs pour le procédé d'extrusion ne montrent par contre qu'un seul pic principal autour de 420  $\mu\text{m}$ . Ces formes de distribution de longueurs se retrouvent pour tous les mélanges provenant du mélangeur interne et pour tous les mélanges extrudés, quelles que soient les conditions de mélange ou le taux de fibres incorporé.

En plus des distributions de longueurs, les distributions de diamètres par classe de longueurs ont été ajoutées sur la Figure V.26. Elles correspondent aux barres fines noires indexées d'un nombre. Pour illustrer cette représentation, on peut voir par exemple sur la Figure V.26a que les fibres ayant une longueur comprise entre 220 et 240  $\mu\text{m}$  ont un diamètre moyen de 15  $\mu\text{m}$  (mélangeur interne). Les fibres comprises entre 480  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$  ont, elles, par contre un diamètre moyen plus fort de 44  $\mu\text{m}$ . Le premier pic correspond donc à des faisceaux de fibres qui se sont dissociés puis fragmentés alors que le second pic désigne des faisceaux de fibres qui ne se sont pas dissociés totalement en fibres élémentaires et qui ne se sont pratiquement pas fragmentés en longueur. La population de fibres élémentaires plus courtes de 200-300  $\mu\text{m}$  ne se retrouve presque pas dans les compounds extrudés. Ainsi, 35 % des fibres ont une longueur inférieure à 300  $\mu\text{m}$  pour le composite préparé au mélangeur interne (L(0,5)-20/100/2) alors que c'est le cas pour seulement 9 % de fibres pour le composite extrudé (L(0,5)-20/350/7,5). La Figure V.23c confirmait d'ailleurs que les composites réalisés au mélangeur interne comprennent plus de fibres élémentaires avec un taux de 50 %.

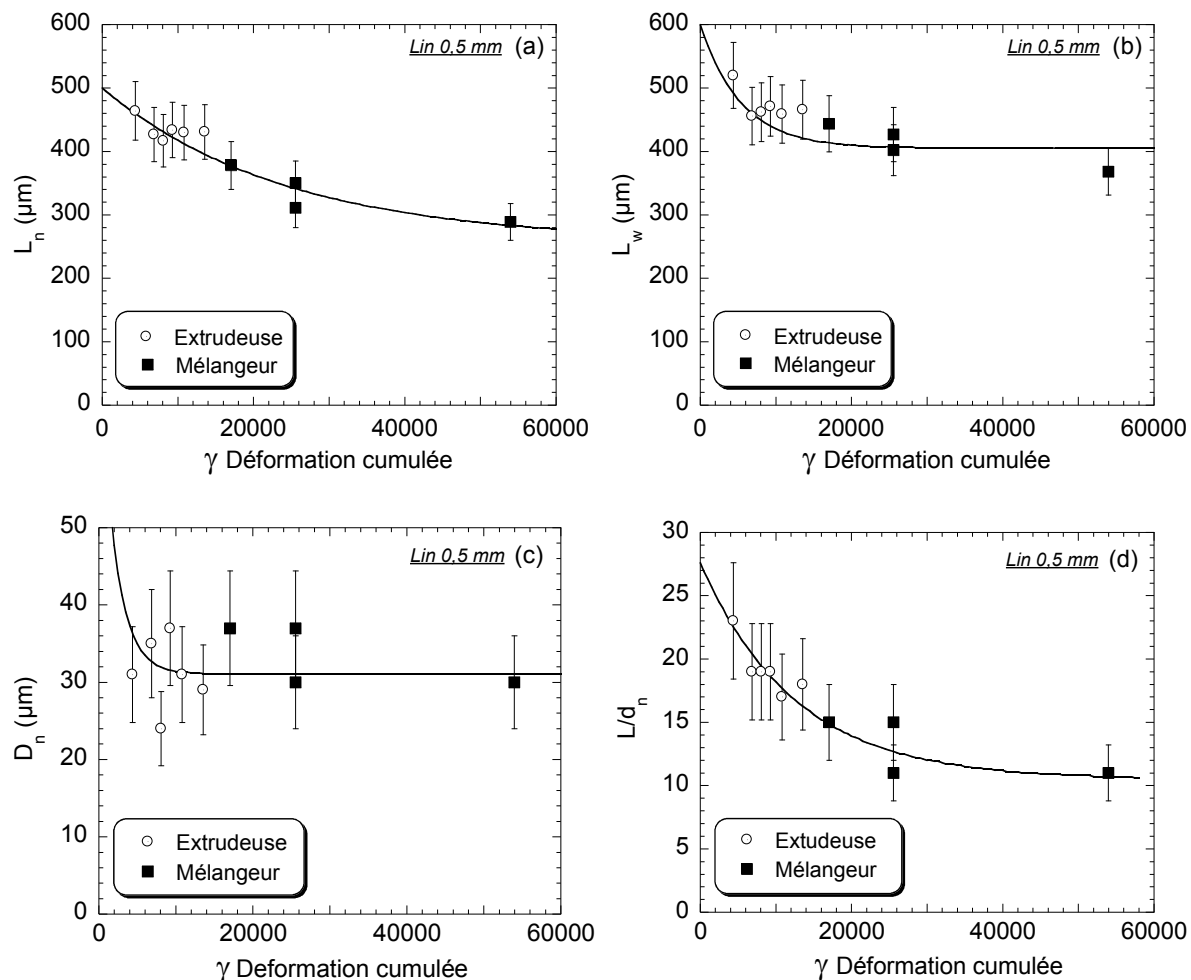
Comme déjà mentionné, les rapports de forme des fibres des compounds extrudés sont, quant à eux, plus faibles (valeur autour de 20 contre 10-15 pour les fibres préparées en mélangeur interne). Leurs distributions sont légèrement décalées vers les plus forts rapports de forme mais les formes des distributions sont similaires.

De même que pour les fibres Tencel®, l'EMS n'est pas adaptée pour décrire une casse universelle des fibres de lin initiales de 0,5 mm. L'influence de la déformation cumulée va être étudiée dans la prochaine partie pour tenir davantage compte du temps de mélange.

### ***III.2.3 Influence de la déformation cumulée – Comparaison avec les résultats du mélangeur interne***

Les évolutions de  $L_m$ , de  $L_w$ , de  $D_n$  et de  $(L/D)_n$  avec la déformation cumulée, à la fois pour les cas du mélangeur interne et de l'extrudeuse sont représentées sur la Figure V.27. Les constantes de casse et longueurs infinies estimées par le modèle de Shon-Liu-White (2005) sont données dans le Tableau V.6. Les conclusions sont similaires au cas des fibres Tencel®. Le paramètre de la déformation cumulée convient très bien pour décrire l'évolution des longueurs moyennes et des rapports de forme moyens des fibres au cours du compoundage par extrusion bivis et par mélangeur interne. On obtient des courbes maitresses en adéquation avec les données mesurées expérimentalement. En revanche, il n'est observé aucune dépendance entre le diamètre moyen des fibres et la déformation cumulée. Pour le diamètre des fibres de lin, il est délicat de considérer seulement une moyenne sur 200 fibres étant donnée la forte dispersion existante.

La plus petite déformation cumulée a été appliquée lors des expériences d'extrusion bivis et est d'environ 3 000 unités. Cette faible déformation cumulée (30 secondes à 200 tr/min) a permis de dissocier les faisceaux de lin partiellement ( $D_n = 31 \mu\text{m}$ ) et de conserver une  $L_n$  de 464  $\mu\text{m}$  et une  $L_w$  de 520  $\mu\text{m}$ .



**Figure V.27.** Comparaison des tailles moyennes des fibres de lin 0,5 mm extraites des composites préparés par extrusion et par mélangeur interne en fonction de la déformation cumulée. (a) Evolution de la longueur moyenne en nombre ( $L_n$ ) des fibres. (b) Evolution de la longueur moyenne pondérée ( $L_w$ ) des fibres. (c) Evolution du diamètre moyen en nombre ( $D_n$ ) des fibres. (d) Evolution du rapport de forme moyen en nombre ( $L/D_n$ ) des fibres. Les courbes sont obtenues avec le modèle de Shon-Liu-White (2005) (Equation IV.2)

Pour le rapport de forme des fibres qui augmente au cours de l'élaboration des composites, la loi donnée au Chapitre IV par l'Equation IV.2 a été modifiée en :

$$\frac{L}{D}(t) = \left[ \left( \frac{L}{D} \right)_0 + \left( \frac{L}{D} \right)_\infty \right] \exp(-k \times \gamma) + \left( \frac{L}{D} \right)_\infty \quad [\text{Eq V.5}]$$

**Tableau V.6.** Constantes de casse et longueurs infinies estimées par le modèle de Shon-Liu-White (2005)

<b>Modèle de Shon-Liu-White Lin 0,5 mm</b>	Constante de casse $k$	Longueur infinie $L_{\infty}$ (μm)
$L_n$ (extrusion et mélangeur)	$4,2 \cdot 10^{-5}$	275
$L_w$ (extrusion et mélangeur)	$1,9 \cdot 10^{-4}$	358
$D_n$ (extrusion et mélangeur)	$4,9 \cdot 10^{-4}$	28
$(L/D)_n$ (extrusion et mélangeur)	$8,0 \cdot 10^{-5}$	11

## **IV – Synthèse des résultats et conclusions**

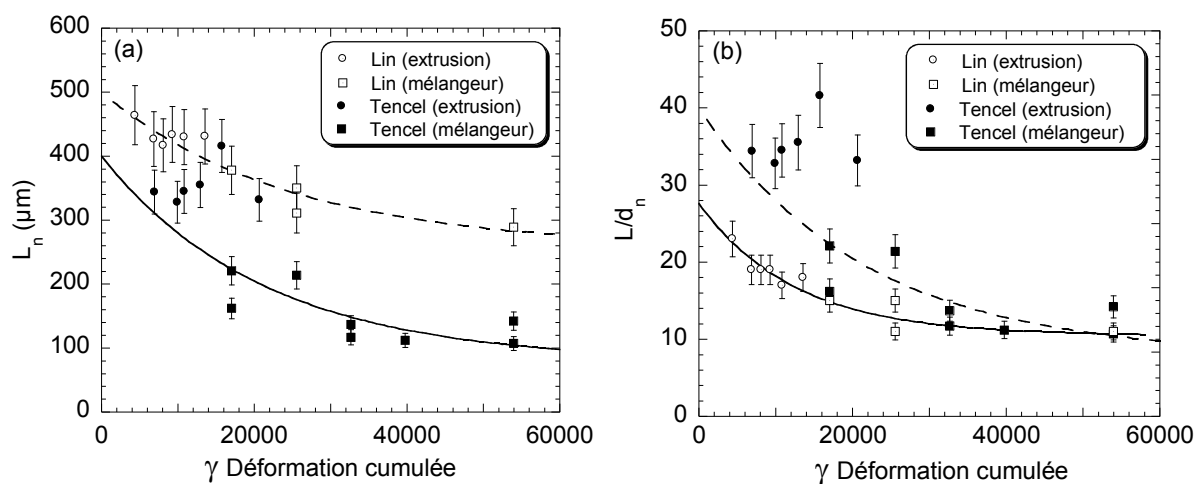
### **Bilan sur la casse des fibres pendant le compoundage par extrusion bivis**

Lors de cette étude en extrusion bivis, il apparaît que les fibres de Tencel<sup>®</sup> et les fibres de lin se fragmentent moins en longueur que lors de leur passage en mélangeur interne. Ainsi, elles conservent des longueurs finales proches de leur longueur initiale et le taux de casse longitudinale reste très faible. Les fibres de lin ont des diamètres moyens plus ou moins équivalents à ceux observés dans les compounds du mélangeur interne, mais elles présentent moins de fibres totalement dissociées en fibres élémentaires (temps de séjour des fibres plus court). Elles ont un très fort taux de fibres avec un diamètre compris entre 20 et 30  $\mu\text{m}$  (donc en « petits faisceaux ») et qui sont restées longues. Au mélangeur interne, en revanche, la plupart des fibres qui sont élémentaires ont une longueur finale inférieure à 300  $\mu\text{m}$ , ce qui explique les longueurs moyennes de ces fibres plus faibles. Au final, les rapports de forme moyens (en nombre) obtenus ont presque doublé par rapport aux composites préparés en mélangeur interne. Ils se situent autour de 35 pour les fibres Tencel<sup>®</sup> et autour de 20 pour les fibres de lin. Pour rappel, ils étaient plus proches respectivement de 15-20 et de 10-15 dans le cas du mélangeur interne.

La casse des fibres Tencel<sup>®</sup> lors du compoundage ne semble pas avoir déjà été étudiée auparavant. Il est possible de conserver un très bon rapport de forme pour ces fibres puisqu'il se situe proche de la valeur 40 obtenue pour des fibres de verre après compoundage par extrusion bivis avec une matrice polyamide [Inceoglu et *al.* (2011)].

Pour le lin, la valeur moyenne de 20 obtenue rejoint les résultats de Le Duigou et *al.* (2008) mais reste en deçà des rapports de forme obtenus par Ausias et *al.* (2013) par extrusion monovis (rapport de forme autour de 25-30). De même, Beaugrand et *al.* (2012) ont observé un rapport moyen maximal de 37 pour des fibres de chanvre compoundées à une matrice polycaprolactone par extrusion bivis. La polycaprolactone est toutefois un polymère moins visqueux que notre polypropylène.

Contrairement au mélangeur interne, très peu d'évolution des dimensions moyennes en fonction de l'*EMS* n'a été remarquée. Ce paramètre n'est donc pas idéal pour décrire la casse de ces fibres cellulosiques qui est apparue être très dépendante du temps de mélange. En revanche, un modèle basé sur la déformation cumulée s'est révélé être plus pertinent pour prévoir les longueurs et les rapports de formes moyens, en même temps pour le procédé d'extrusion et de mélangeur interne, et à la fois pour les fibres de lin et les fibres Tencel<sup>®</sup>. Les évolutions de ces dimensions avec la déformation cumulée sont représentées sur la Figure V.28. Des déformations cumulées de l'ordre de 3000-6000 unités sont suffisantes pour permettre une bonne dispersion des fibres de lin et Tencel<sup>®</sup> de 0,5 mm et pour préserver leurs rapports de forme. Cependant, comme déjà remarqué dans le Chapitre IV, les fibres courtes de lin de 0,5 mm pourraient être davantage dispersées si leurs faisceaux se dissociaient totalement en fibres élémentaires comme pour les fibres initiales de 2 mm. Mais ce n'est pas le cas même pour une très forte déformation cumulée proche de 60 000 unités. Le Chapitre VI à venir va permettre de mettre en relation ces données sur les tailles finales des fibres avec les propriétés mécaniques en traction uniaxiale des composites.



**Figure V.28.** Comparaison entre les fibres Tencel<sup>®</sup> 0,4 mm et les fibres de lin 0,5 mm pour les deux procédés de compoundage (mélangeur interne et extrusion bivis).

(a) Evolution de la longueur moyenne en nombre ( $L_n$ ) des fibres en fonction de la déformation cumulée.

(b) Evolution du rapport de forme moyen en nombre ( $(L/D)_n$ ) des fibres





# **CHAPITRE VI**

## **Propriétés Mécaniques des Composites**

*Ce chapitre traite de l'étude et de l'analyse des propriétés en traction uniaxiale des composites préparés au mélangeur interne et par extrusion.*

*Après une présentation générale des courbes contrainte-déformation obtenues, le comportement mécanique des composites renforcés avec des fibres Tencel® et des fibres de lin est analysé plus en profondeur en fonction des conditions de mélange, des dimensions des fibres dans le composite et des procédés de compoundage et de mise en forme.*

*La loi modifiée de Kelly-Tyson est utilisée afin de modéliser la contrainte seuil des composites et de mieux comprendre par quels paramètres cette propriété est influencée. Plusieurs hypothèses sont envisagées sur la contrainte de cisaillement interfaciale et sur la contrainte maximale des fibres afin de mener une analyse paramétrique et de faire correspondre au mieux l'un des scénarios aux résultats expérimentaux.*

*En conclusion de ce chapitre, une comparaison entre les fibres de verre, les fibres Tencel® et les fibres de lin est menée afin d'examiner ce qui distingue ces trois types de fibres.*

---

## **I – INTRODUCTION – PRESENTATION DES COURBES**

### **CONTRAINTE / DEFORMATION..... 221**

## **II – PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES RENFORCES PAR**

### **LES FIBRES TENCEL® ..... 223**

#### **II.1 INFLUENCE DES CONDITIONS DU MELANGEUR INTERNE ET DE LA LONGUEUR INITIALE**

##### **DES FIBRES ..... 223**

#### **II.2 INFLUENCE DES CONDITIONS D'EXTRUSION ..... 226**

#### **II.3 INFLUENCE DU PROCEDE DE COMPOUNDAGE ..... 228**

#### **II.4 INFLUENCE DU RAPPORT DE FORME FINAL DES FIBRES ..... 229**

## **III – PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES RENFORCES PAR**

### **LES FIBRES DE LIN..... 237**

#### **III.1 INFLUENCE DES CONDITIONS DU MELANGEUR INTERNE ET DE LA LONGUEUR INITIALE**

##### **DES FIBRES ..... 237**

#### **III.2 INFLUENCE DES CONDITIONS D'EXTRUSION ..... 239**

#### **III.3 INFLUENCE DU PROCEDE DE COMPOUNDAGE..... 240**

#### **III.4 INFLUENCE DU PROCEDE DE MISE EN FORME – COMPRESSION ET INJECTION ..... 241**

#### **III.5 INFLUENCE DU RAPPORT DE FORME FINAL DES FIBRES ..... 242**

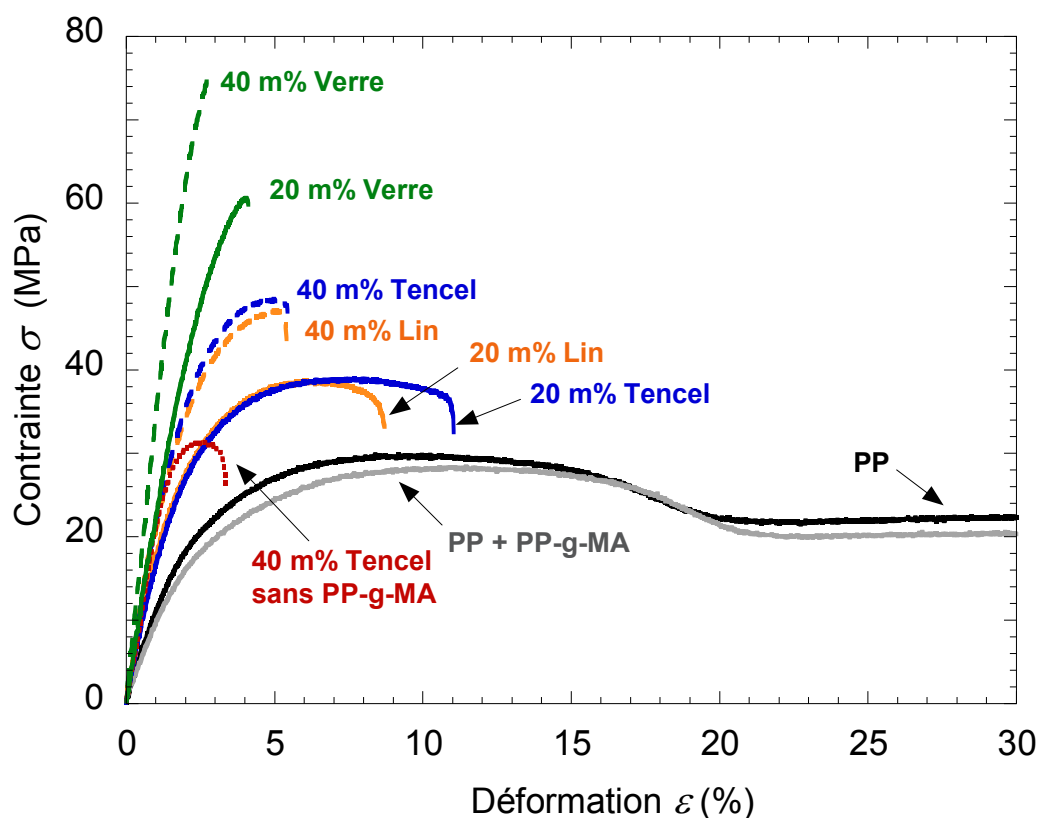
## **IV – SYNTHESE DES RESULTATS ET CONCLUSIONS..... 245**

#### **IV.1 BILAN SUR LES COMPOSITES PREPARES EN MELANGEUR INTERNE..... 245**

#### **IV.2 BILAN SUR LES COMPOSITES PREPARES PAR EXTRUSION BIVIS: COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DU MELANGEUR INTERNE ET AVEC LES FIBRES DE VERRE..... 246**

## I – Introduction – Présentation des courbes contrainte / déformation

Les comportements mécaniques en traction uniaxiale du PP, du mélange PP avec 3 % en masse de PP-g-MA et de différents composites de l'étude sont donnés sur la Figure VI.1. Les composites présentés sur cette figure ont été préparés au mélangeur interne à 150 tr/min pendant 5 minutes à 180°C avec le protocole décrit dans le chapitre IV. Comme résumé dans le chapitre II, les matières sont ensuite granulées, injectées, et trois éprouvettes sont au minimum testées en traction à une vitesse de 5 mm/s. Les valeurs des propriétés caractéristiques obtenues pour les matériaux dont les courbes de traction sont sur la Figure VI.1 sont rassemblées dans les Tableaux VI.1 et VI.2. L'ensemble des valeurs obtenues pour tous les composites de l'étude sont répertoriées dans l'Annexe 4. Généralement, les résultats sont bien reproductibles entre toutes les éprouvettes testées d'un même matériau. Sur l'ensemble des composites évalués, les moyennes des coefficients de variation valent respectivement 3 %, 2 % et 8 % pour le module d'Young, la contrainte seuil et l'allongement à la rupture. Dans les cas les moins reproductibles, les coefficients de variation ont atteint respectivement des valeurs maximales de 10 %, 7 % et 25 % pour le module d'Young, la contrainte seuil et l'allongement à la rupture.



**Figure VI.1.** Courbes de traction du PP pur, du PP mélangé à 3 % en masse de PP-g-MA, et des composites chargés à 20 et 40 % en masse de fibres Tencel®, lin et verre.

Tous ces composites ont été compoundés au mélangeur interne à 150 tr/min pendant 5 minutes. Ils contiennent tous 3 % en masse d'agent couplant PP-g-MA excepté un composite 40 % Tencel®

**Tableau VI.1.** Propriétés mécaniques du PP pur et du PP mélangé à 3 % en masse de PP-g-MA

Mélange	Module d'Young (GPa)	Contrainte seuil (MPa)	Allongement sous charge maximale (%)
PP	$1,11 \pm 0,14$	$29,9 \pm 0,1$	$10,3 \pm 0,02$
PP + PP-g-MA (3 %)	$0,99 \pm 0,12$	$28,4 \pm 0,1$	$11,5 \pm 0,08$

**Tableau VI.2.** Propriétés mécaniques des composites dont les courbes contraintes – déformation sont données sur la Figure VI.1

Mélange	Module d'Young (GPa)	Contrainte seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)
T(2)-20/150/5	$1,79 \pm 0,03$	$39,0 \pm 0,1$	$11,1 \pm 0,1$
L(2)-20/150/5	$1,94 \pm 0,01$	$38,7 \pm 0,1$	$8,5 \pm 0,3$
V(3,4)-20/150/5	$2,46 \pm 0,09$	$62,7 \pm 3,1$	$4,0 \pm 0,3$
T(2)-40/150/5 (sans PP-g-MA)	$2,06 \pm 0,10$	$31,8 \pm 0,6$	$3,1 \pm 0,4$
T(2)-40/150/5	$2,50 \pm 0,09$	$48,9 \pm 0,6$	$5,2 \pm 0,3$
L(2)-40/150/5	$2,46 \pm 0,06$	$47,1 \pm 0,6$	$5,6 \pm 0,2$
V(3,4)-40/150/5	$3,57 \pm 0,30$	$76,5 \pm 2,7$	$2,9 \pm 0,5$

La courbe contrainte-déformation du PP est typique de celle de nombreux polymères thermoplastiques et elle est caractéristique des matériaux ductiles avec un seuil d'écoulement. Le module d'Young est trouvé égal à  $1,11 \pm 0,14$  GPa, la contrainte au seuil d'écoulement vaut  $29,9 \pm 0,1$  MPa et l'allongement au seuil d'écoulement est autour de 10 %. Le fait de rajouter 3 % en masse d'agent couplant PP-g-MA ne modifie pratiquement pas le comportement du PP et les propriétés en traction sont équivalentes. Toutefois, dans les composites chargés à 20 et 40 % en masse de fibres, les quantités de PP-g-MA ajoutées par rapport à la masse totale de PP/PP-g-MA sont respectivement égales à 3,8 % et 5 %, ce qui est légèrement supérieur à la quantité testée ici. La contrainte des composites 40 % Tencel® est augmentée de plus de 50 % en présence d'agent couplant puisque elle passe de  $31,8 \pm 0,6$  MPa à  $48,9 \pm 0,6$  MPa. Le PP-g-MA a bien joué son rôle et facilité le transfert des contraintes de la matrice vers les fibres. L'allongement à la rupture des composites est également plus grand avec du PP-g-MA (5,2 % au lieu de 3,1 %). Cela pourrait provenir d'une longueur des fibres plus importante dans les composites sans PP-g-MA. En effet, il a déjà été proposé que les longues fibres produisent davantage de contraintes à leurs extrémités, résultant en un allongement à la rupture plus faible du composite [Curtis et *al.* (1978)].

Comme attendu, l'ajout d'un taux de fibres plus élevé permet d'augmenter le module de Young et la contrainte à la rupture des composites. Par contre, cela réduit très clairement leur allongement à la rupture. Il est effectivement connu que les contraintes plus fortes à l'extrémité des fibres amènent la

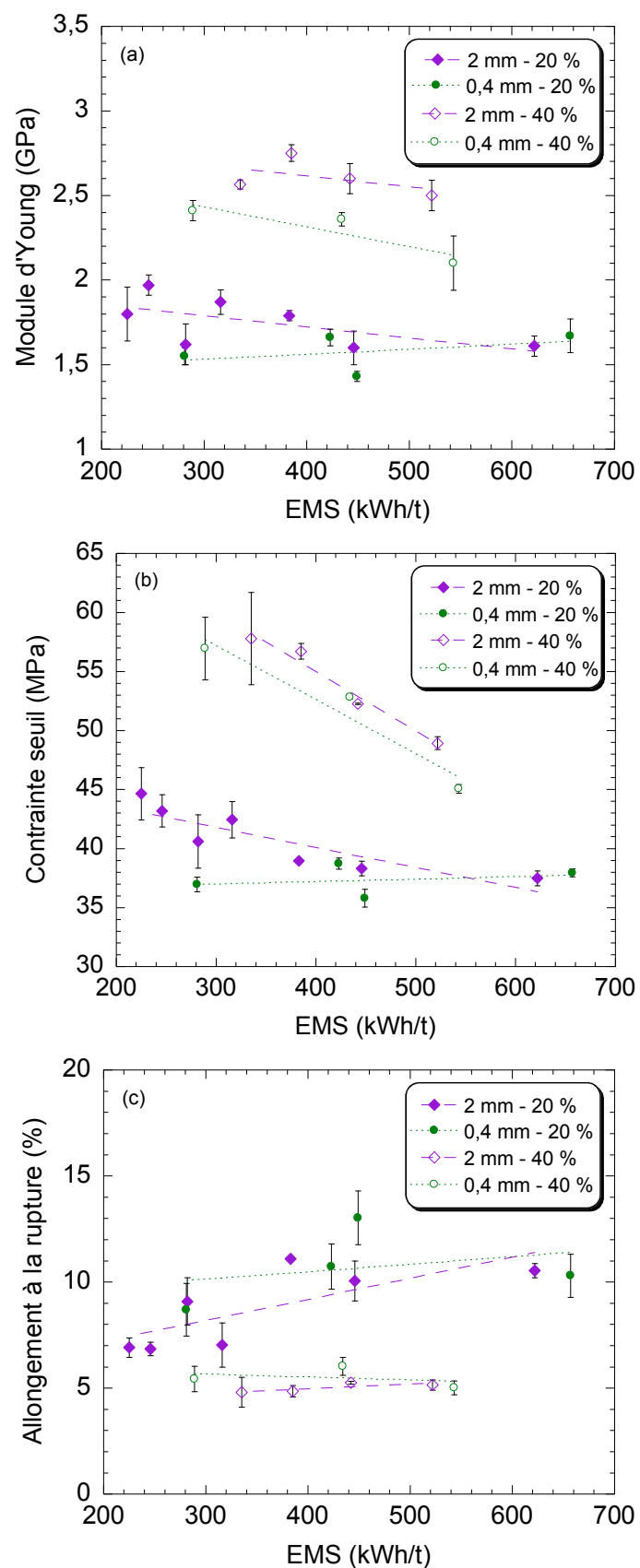
matrice à se fissurer localement. La rupture du composite intervient alors une fois que la matrice et les fibres ne peuvent plus supporter l'augmentation de la charge créée par cette rupture locale. Une concentration plus importante en fibres va donc résulter en de plus fortes concentrations en sites initiateurs de la rupture et donc à un allongement plus faible du composite.

Pour ces conditions sévères de compounding au mélangeur interne, les propriétés mécaniques des composites renforcés par des fibres Tencel<sup>®</sup> et des fibres de lin sont comparables. Dans le cas d'un taux de fibres de 40 % en masse, un module de l'ordre de 2,5 GPa et une contrainte de près de 50 MPa sont obtenus. Par contre, les composites renforcés par des fibres de verre mènent à de meilleures propriétés mécaniques avec un module d'environ 3,5 GPa et une contrainte seuil de 76,5 MPa pour une teneur en fibres de 40 % en masse. Vu que les fibres cellulosiques ont une masse volumique plus faible que celle des fibres de verre, un taux massique de 40 % correspond à un taux volumique d'environ 20 % pour les fibres de verre et de 29 % pour les fibres de lin et Tencel<sup>®</sup>. Ainsi, à taux volumique égal, les différences fibres de verre/fibres cellulosiques seraient encore plus prononcées. En revanche, les fibres de lin et Tencel<sup>®</sup> conduisent à de meilleures propriétés d'allongement à la rupture. En effet, un composite chargé à 20 % en masse de ces fibres possède un allongement à la rupture autour de 10 % contre 4 % pour un composite chargé par des fibres de verre.

## **II – Propriétés mécaniques des composites renforcés par les fibres Tencel<sup>®</sup>**

### **II.1 Influence des conditions du mélangeur interne et de la longueur initiale des fibres**

Afin de mieux comprendre par quels paramètres sont influencées les propriétés en traction des composites, celles-ci sont représentées sur la Figure VI.2 en fonction de l'*EMS* pour tous les mélanges réalisés au mélangeur interne avec des fibres Tencel<sup>®</sup>, c'est-à-dire avec des fibres de longueur initiale 0,4 mm et 2 mm et avec des concentrations 20 et 40 % (cf CHAP IV). Ainsi, on peut visualiser sur une même figure à la fois l'influence de la taille initiale des fibres, des conditions de mélange avec l'*EMS* et de la concentration en fibres. Les valeurs de ces propriétés mécaniques sont rassemblées dans le Tableau VI.3. L'impact du taux de fibres sur les propriétés mécaniques est celui attendu et a été déjà discuté précédemment lors du paragraphe I.



**Figure VI.2.** Evolution des propriétés mécaniques des composites PP/Tencel® préparés au mélangeur interne en fonction de l'EMS. Influence des conditions de mélange, de la longueur initiale des fibres et de la concentration.

(a) Module d'Young. (b) Contrainte seuil. (c) Allongement à la rupture

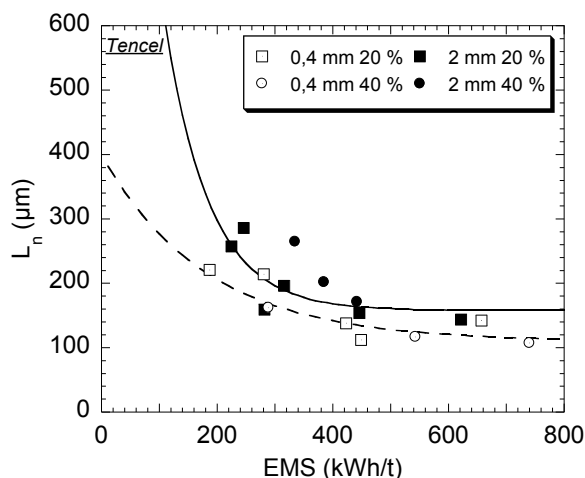
**Tableau VI.3.** Propriétés mécaniques des composites préparés au mélangeur interne avec des fibres Tencel® de 2 et 0,4 mm

<i>Mélangeur interne + Injection</i>	<b>Module d'Young (GPa)</b>	<b>Contrainte seuil (MPa)</b>	<b>Allongement à la rupture (%)</b>
T(2)-20/100/2	1,80 ± 0,17	44,6 ± 2,3	6,9 ± 0,5
T(2)-20/150/2	1,97 ± 0,06	43,2 ± 1,4	6,9 ± 0,4
T(2)-20/100/5	1,87 ± 0,74	42,4 ± 1,6	7,0 ± 1,1
T(2)-20/150/5	1,79 ± 0,04	39,0 ± 0,1	11,1 ± 0,1
T(2)-20/50/10	1,62 ± 0,13	40,6 ± 2,3	9,1 ± 1,2
T(2)-20/100/10	1,60 ± 0,11	38,3 ± 0,7	10,1 ± 1,0
T(2)-20/150/10	1,61 ± 0,06	37,5 ± 0,7	10,5 ± 0,4
T(2)-40/100/2	2,57 ± 0,03	57,8 ± 3,9	4,8 ± 0,7
T(2)-40/150/2	2,75 ± 0,05	56,7 ± 0,7	4,9 ± 0,3
T(2)-40/100/5	2,60 ± 0,10	52,3 ± 0,1	5,3 ± 0,1
T(2)-40/150/5	2,50 ± 0,10	48,9 ± 0,6	5,2 ± 0,3
T(0,4)-20/100/5	1,55 ± 0,06	37,0 ± 0,7	8,7 ± 1,3
T(0,4)-20/150/5	1,66 ± 0,06	38,8 ± 0,5	10,7 ± 1,1
T(0,4)-20/200/5	1,43 ± 0,04	35,8 ± 0,8	13,0 ± 1,3
T(0,4)-20/150/10	1,67 ± 0,11	38,0 ± 0,4	10,3 ± 1,1
T(0,4)-40/100/2	2,41 ± 0,07	57,0 ± 2,7	5,4 ± 0,6
T(0,4)-40/100/5	2,36 ± 0,04	52,8 ± 0,2	6,0 ± 0,5
T(0,4)-40/150/5	2,10 ± 0,16	45,1 ± 0,4	5,0 ± 0,4

Les composites réalisés avec les fibres Tencel® initialement plus longues de 2 mm ont un module d'Young et une contrainte seuil légèrement plus forts que ceux préparés avec des fibres plus courtes. En revanche, cette tendance est inverse pour le cas de l'allongement à la rupture qui est un peu plus important pour le cas des fibres initialement plus courtes. Ces divergences entre les fibres 2 mm et 0,4 mm sont davantage marquées pour des conditions de mélange douces avec une plus faible *EMS*. Ces différences pourraient clairement provenir du fait que les longueurs finales des fibres de 2 mm sont supérieures à celles des fibres de 0,4 mm pour de faibles *EMS*, comme cela a été présenté dans chapitre IV. Par contre, pour des conditions de mélange plus sévères, les fibres de 2 et 0,4 mm ont une longueur finale comparable autour de 120-140  $\mu\text{m}$ . Les résultats de l'évolution de la longueur des fibres en fonction de l'*EMS* sont rappelés sur la Figure VI.3. L'évolution des propriétés



mécaniques des composites en fonction des dimensions finales des fibres sera étudiée dans un prochain paragraphe (II.4) afin de confirmer cette dépendance.

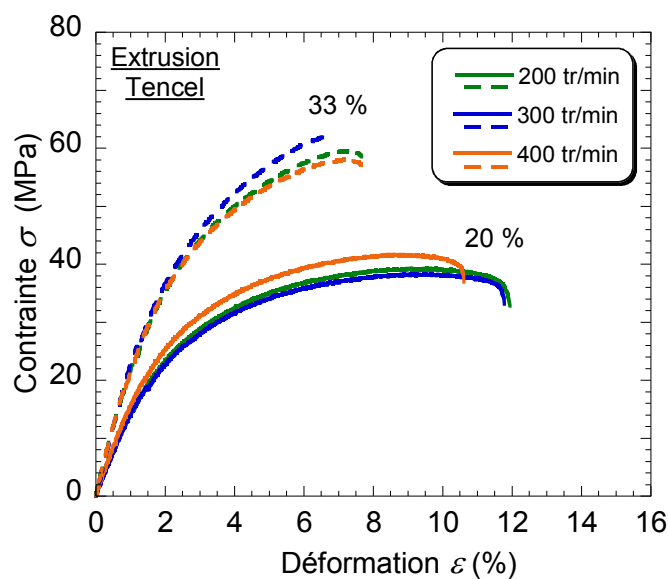


**Figure VI.3.** Evolution de la longueur moyenne en nombre des fibres ( $L_n$ ) Tencel® avec l'EMS (pour tous les composites préparés au mélangeur interne)

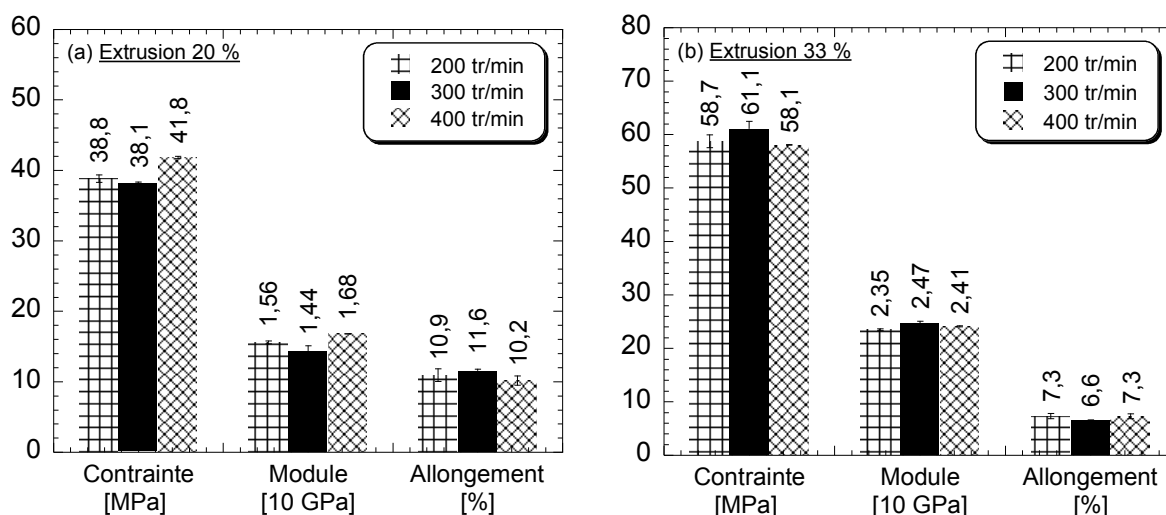
Si l'on considère la rigidité et la résistance à la traction du matériau, ce sont les composites réalisés avec les fibres Tencel® 2 mm dans les conditions les plus douces (2 minutes à 100 et 150 tr/min) qui offrent les meilleures propriétés. Ainsi, ces composites renforcés à 20 % possèdent un module élastique de 1,8-2,0 GPa et une contrainte seuil de l'ordre de 43-45 MPa. Les composites chargés à 40 % exhibent quant à eux un module de 2,6-2,8 GPa et une contrainte de 56-58 MPa. Les différences d'allongement à la rupture sont par contre très peu marquées pour 40 % (valeurs comprises entre 5 et 6 %), mais ils le sont davantage pour 20 %. Ainsi en fonction des conditions de mélange, l'allongement à la rupture oscille entre 6,9 % (2 minutes à 100 tr/min) et 13 % (5 minutes à 200 tr/min).

## II.2 Influence des conditions d'extrusion

Comme l'illustrent les courbes contrainte-déformation des compounds Tencel® extrudés, la vitesse de rotation des vis (de 200 à 400 tr/min) n'a pratiquement aucune influence sur les propriétés mécaniques des composites (Figure VI.4). Les valeurs des propriétés obtenues sont données sur la Figure VI.5. Les faibles différences observées proviennent probablement davantage du dosage approximatif des fibres plutôt que des conditions d'extrusion. Les moyennes des taux de fibres incorporées dans les compounds et mesurées par analyse élémentaire sont rappelées dans le Tableau VI.4. On peut cependant noter que les écarts types pour chaque formulation sont très faibles pour les éprouvettes testées d'un même mélange. La phase d'injection permet probablement d'homogénéiser le taux de fibre et de limiter les variations locales.



**Figure VI.4.** Courbes de traction des composites PP/Tencel® obtenus par extrusion et injection avec des concentrations massiques de fibres visées de 20 et 33 %



**Figure VI.5.** Propriétés mécaniques des composites PP/Tencel® obtenus par extrusion.

(a) 20 % en masse de fibres. (b) 33 % en masse de fibres

**Tableau VI.4.** Taux de fibres déterminés par analyse élémentaire dans les compounds extrudés

Taux visé	20 %			33 %		
Vitesse de rotation	200 tr/min	300 tr/min	400 tr/min	200 tr/min	300 tr/min	400 tr/min
Taux incorporé	16 ± 2 %	15 ± 0,5 %	18 ± 2 %	32 ± 3 %	37 ± 1 %	38 ± 1 %

Contrairement au mélangeur interne, les propriétés mécaniques des composites préparés par extrusion ne dépendent pas des conditions de mélange testées. Malgré des *EMS* qui varient de 200 à 325 kWh/t pour 20 % de fibres, et de 460 à 760 kWh pour 40 % de fibres, les propriétés mécaniques sont stables. Pour rappel, il en était de même pour la longueur moyenne finale des fibres déterminée autour d'une valeur commune de 350  $\mu\text{m}$  pour tous les mélanges. Cette dépendance des propriétés mécaniques des composites avec les dimensions finales des fibres sera étudiée dans un prochain paragraphe II.4.

### II.3 Influence du procédé de compoundage

Etant donné le manque de précision sur le dosage des fibres dans l'extrudeuse, il est délicat de pouvoir évaluer précisément l'impact du procédé de compoundage sur les propriétés mécaniques. Si l'on compare les meilleures propriétés mécaniques des composites fibres Tencel® 0,4 mm obtenus au mélangeur interne et par extrusion, on se rend compte qu'elles sont proches (Tableau VI.5). Elles sont en fait légèrement supérieures pour les composites extrudés et ceci pour des taux de fibres un peu plus faibles. En effet, les teneurs en fibres des compounds T(0,4)-20/400/2,5 et T(0,4)-33/300/1,5 ont été évaluées respectivement autour de 18 et 37 % (Tableau VI.4). Il semblerait donc que le procédé d'extrusion mène à des composites un peu plus rigides et surtout plus résistants. Ces meilleures propriétés mécaniques sont reliées aux plus grandes longueurs des fibres dans ces composites extrudés (Tableau VI.5). Toutefois, vu les différences quasiment du simple au double obtenues entre les tailles finales, on aurait pu s'attendre à des propriétés mécaniques plus divergentes entre les composites préparés par extrusion et au mélangeur interne. L'allongement à la rupture est également légèrement plus grand pour les composites extrudés, mais cela s'explique cette fois davantage par le taux de fibres plus faible que par la longueur des fibres.

**Tableau VI.5.** Propriétés mécaniques des composites PP / Tencel® 0,4 mm.  
Comparaison des procédés mélangeur interne et extrusion bivis

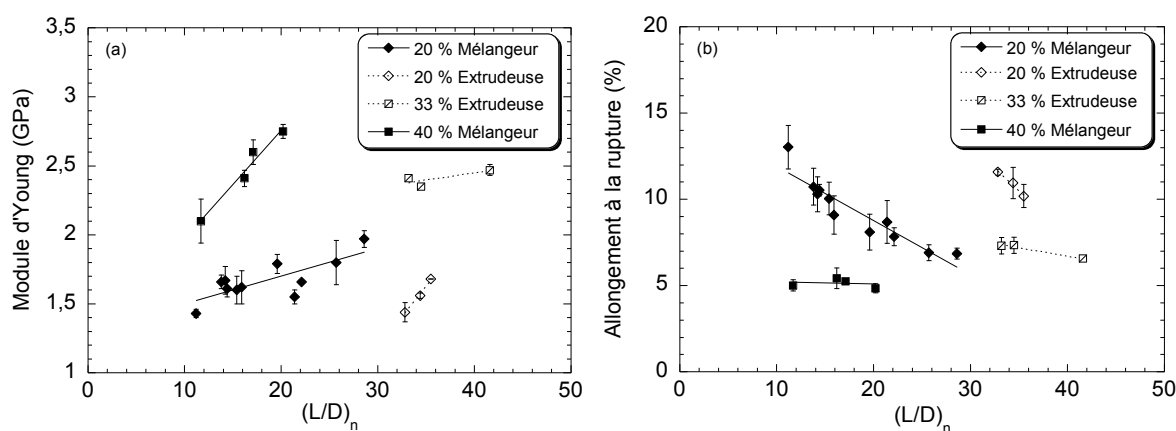
<i>Mélanges</i>	<b>Module d'Young (GPa)</b>	<b>Contrainte seuil (MPa)</b>	<b>Allongement à la rupture (%)</b>	<b><math>L_n</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>L_w</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
T(0,4)-20/100/5 (Mélangeur)	$1,55 \pm 0,06$	$37,0 \pm 0,7$	$8,7 \pm 1,3$	214	281
T(0,4)-20/400/2,5 (Extrusion)	$1,68 \pm 0,01$	$41,8 \pm 0,2$	$10,2 \pm 0,7$	355	548
T(0,4)-40/100/2 (Mélangeur)	$2,41 \pm 0,07$	$57,0 \pm 2,7$	$5,4 \pm 0,6$	162	194
T(0,4)-33/300/1,5 (Extrusion)	$2,47 \pm 0,04$	$61,1 \pm 1,4$	$6,6 \pm 0,1$	416	650

L'impact des dimensions finales des fibres sur les propriétés mécaniques des composites va être étudié plus en profondeur dans les prochains paragraphes, avec le recours à des modèles pour mieux comprendre dans quelle mesure la taille des fibres joue un rôle.

## II.4 Influence du rapport de forme final des fibres

### II.4.1 Influence sur le module d'Young et sur l'allongement à la rupture

Les évolutions du module d'Young et de l'allongement à la rupture des composites (mélangeur et extrusion) en fonction du rapport de forme des fibres sont représentées sur la Figure VI.6. Pour rappel, la longueur et le rapport de forme des fibres Tencel<sup>®</sup> ne diffèrent que d'un facteur de 10 car le diamètre des fibres est constant. Pour un procédé donné, il est observé que le module d'élasticité augmente avec le rapport de forme des fibres Tencel<sup>®</sup>. Ainsi pour un taux de fibres de 20 % (mélangeur), le module passe de 1,4 GPa pour des fibres de 100  $\mu\text{m}$  à 2 GPa pour des fibres de 300  $\mu\text{m}$  (rapports de forme de 10 et 30 respectivement). Pour un taux de 40 % (mélangeur), il progresse de façon plus abrupte de 2,1 à 2,8 GPa pour des fibres respectivement de 100 et 200  $\mu\text{m}$  (rapports de forme de 10 et 20). Par contre, les fibres plus longues obtenues par extrusion bivis, ne mènent pas à un module plus important puisqu'il est d'environ 1,5 GPa pour des fibres de 350  $\mu\text{m}$ . (concentration de 15 à 20 %). La raison provient sûrement de la concentration en fibres plus faible que prévue (voir Tableau VI.4). Il est également possible que les fibres soient restées plus longues et aient été moins bien dispersées par extrusion bivis. Pour des fibres de chanvre renforçant de la polycaprolactone, Beaugrand et Berzin (2012) ont également observé ces différences entre deux profils d'extrusion bivis. Pour un même profil, les propriétés mécaniques sont régies par le rapport de forme des fibres, mais deux procédés ou profils seraient difficilement comparables. Ainsi dans leur cas, les meilleurs composites sont ceux obtenus avec le profil le plus sévère qui confère aux fibres de chanvre un rapport de forme plus petit.



**Figure VI.6.** (a) Evolution des propriétés mécaniques des composites PP/Tencel<sup>®</sup> en fonction du rapport de forme moyen des fibres. (a) Module d'Young. (b) Allongement à la rupture

Pour les composites préparés au mélangeur interne, l'allongement à la rupture diminue avec le rapport de forme des fibres et ceci est d'autant plus marqué que le taux de fibres incorporé est faible. Ainsi, l'allongement à la rupture chute de 13 à 7 % pour 20 % de fibres alors qu'il est constant autour de 5 % pour 40 %. Pour l'extrusion bivis, des allongements de l'ordre de 10 et 7 % sont respectivement observés pour des taux de renfort de 20 et 33 %. Cette dépendance de l'allongement du composite avec la longueur des fibres a déjà été observée, notamment par Curtis et *al.* (1978) qui ont conclu que des fibres plus longues produisent davantage de contraintes à leurs extrémités, résultant en un allongement à la rupture plus faible du composite.

### II.4.2 Influence sur la contrainte seuil : comparaison des données expérimentales avec des prédictions théoriques

Il existe plusieurs modèles permettant de prédire les propriétés mécaniques de composites renforcés par des fibres : loi des mélanges modifiée, modèle de Kelly-Tyson, modèle de Bowyer-Bader, modèle parallèle, modèle série, modèle de Halpin Tsai, modèle de Counto, modèle de Nielson. Joseph et *al.* (2003) ont comparé certains de ces modèles et leur aptitude à bien décrire des composites polypropylène renforcés par des fibres courtes de sisal. Il ressort de leur étude que ce sont les modèles de la loi des mélanges modifiée et de Bowyer-Bader qui semblent convenir le mieux à la description de la contrainte seuil de leurs composites. Par la suite de notre étude, une variante de la loi des mélanges modifiée (modèle de Kelly-Tyson) est utilisée pour modéliser la contrainte seuil des composites Tencel® et lin. Une comparaison avec le modèle de Bowyer-Bader (qui est une approche modifiée de Kelly-Tyson) est également réalisée.

Plusieurs études, à la fois sur des fibres de verre et sur des fibres cellulosiques, ont utilisé cette approche de Kelly-Tyson pour modéliser la contrainte de composites renforcés par des fibres courtes ou longues [Fu et Lake (1996), Thomason et *al.* (1996), Garkhail et *al.* (2000), Bos et *al.* (2006), Nyström (2007), Beckermann et *al.* (2009)].

La contrainte d'un composite renforcé par des fibres peut être prédite théoriquement grâce à la loi des mélanges modifiée de Kelly-Tyson [Kelly et Tyson (1965)]. Dans le modèle initial, les fibres sont considérées alignées dans la direction de sollicitation et avec une longueur commune. Le transfert de contraintes est supposé nul au niveau de leurs extrémités et il augmente jusqu'à sa valeur maximale au milieu de la fibre. Par la suite, un facteur d'orientation a été introduit pour les composites renforcés par des fibres orientées de façon aléatoire dans le volume. Ainsi, la contrainte seuil du composite ( $\sigma_c$ ) prévue par l'approche de Kelly-Tyson s'écrit :

$$\sigma_c \equiv a_0 a_L V_f \sigma_f + V_m \sigma_m \quad [\text{Eq VI.1}]$$

$V_f$  et  $V_m$  sont les fractions volumiques respectives des fibres et de la matrice,  $\sigma_f$  est la contrainte maximale de la fibre et  $\sigma_m$  est la contrainte de la matrice équivalente à la déformation à la rupture du composite [Fu et Lake (1996), Beckermann et *al.* (2009)].  $a_0$  est le facteur d'orientation des fibres dans la matrice : il vaut 1 pour des fibres alignées, il est trouvé équivalent à 1/3 pour des fibres disposées aléatoirement dans un plan et à 1/6 pour des fibres orientées de façon aléatoire dans trois dimensions [Cox (1952)]. Avec l'Eq IV.1, ce facteur peut seulement se déduire de façon empirique à partir de données expérimentales.

$a_L$  est le facteur d'efficacité lié au rapport de forme des fibres. Comme exposé lors du chapitre bibliographique (paragraphe II.1.1), il existe un rapport de forme critique théorique qui correspond au maximum de transfert de charges et donc à un renforcement optimal [Kelly et Tyson (1965)]. A l'origine, il était question d'une longueur critique. Mais pour adapter cette notion aux fibres cellulosiques dont le diamètre varie souvent, il est jugé judicieux de considérer plutôt le rapport de forme critique qui prend l'expression suivante :

$$\left(\frac{L}{D}\right)_c = \frac{\sigma_f}{2\tau_u} \quad [\text{Eq VI.2}]$$

avec  $\sigma_f$  la contrainte maximale de la fibre et  $\tau_u$  la contrainte de cisaillement interfaciale du composite qui reflète de la qualité de l'adhésion entre les fibres et la matrice. Comme le montre l'Equation VI.2, plus forte est la valeur  $\tau_u$ , et plus le rapport de forme requis pour avoir un bon transfert de charge peut être petit. Ainsi,  $a_L$  peut prendre deux valeurs en fonction du rapport de forme des fibres :

Si le rapport de forme des fibres est sous-critique ( $< (L/D)_c$ ), alors :

$$a_L = \frac{L/D}{2(L/D)_c} \quad [\text{Eq VI.3}]$$

Si le rapport de forme des fibres est sur-critique ( $> (L/D)_c$ ), alors :

$$a_L = 1 - \frac{L/D}{2(L/D)_c} \quad [\text{Eq VI.4}]$$

Il est rappelé que les dimensions des fibres dans le composites pour ce modèle sont supposées uniformes.

Des fibres avec un rapport de forme sous-critique risquent de se déchausser et ne vont apporter à la matrice qu'une faible contribution pour la contrainte. Des fibres avec un rapport de forme critique vont pouvoir subir une contrainte maximale mais seulement dans une petite proportion en leur milieu. Des fibres avec un rapport de forme sur-critique vont, elles, davantage participer à l'effort.

Ainsi, pour une contrainte de cisaillement interfaciale et une contrainte de la fibre données, la contrainte du composite va varier avec le rapport de forme des fibres. Dans les parties à venir, des hypothèses ont été menées sur la contrainte de cisaillement interfaciale et sur la contrainte maximale des fibres Tencel® afin d'étudier l'impact du rapport de forme et de ces deux paramètres sur les propriétés mécaniques. L'idée est également de conclure sur les hypothèses qui permettent de faire correspondre au mieux les prédictions théoriques aux résultats expérimentaux.

### ➤ **Hypothèses sur la contrainte de cisaillement interfaciale**

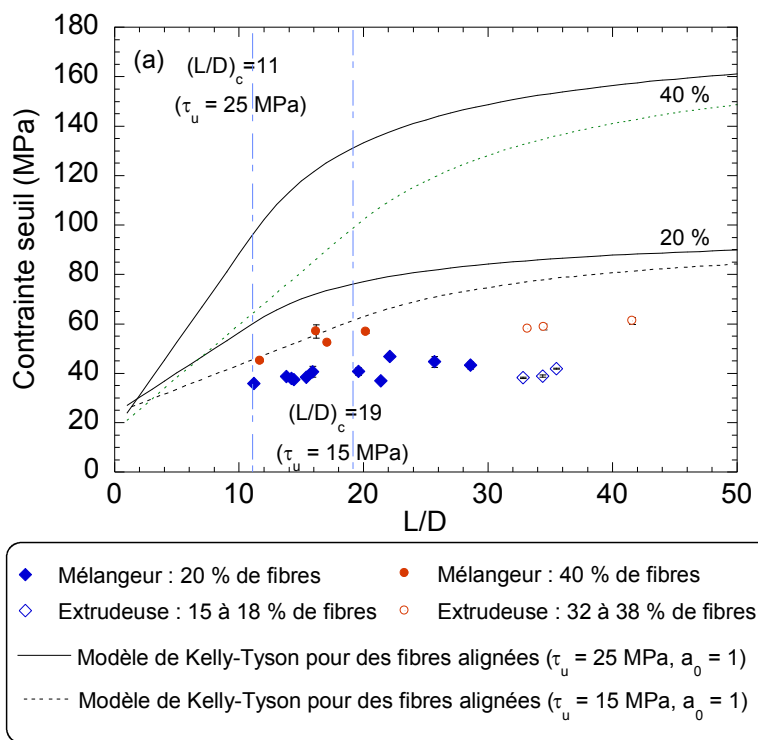
Deux suppositions ont été faites sur la valeur de la contrainte interfaciale  $\tau_u$  qui a été prise égale dans un cas à 15 MPa et dans le second cas à 25 MPa. En effet, cette valeur a été mesurée autour de 4-5 MPa pour des fibres Tencel® mêlées à une matrice PP sans compatibilisant [Adusumali *al.* (2006)]. On peut supposer qu'elle est plus élevée lorsqu'un agent couplant tel que le PP-g-MA est ajouté. De plus, de moins bonnes corrélations du modèle avec les données expérimentales ont été observées pour une plus forte valeur de  $\tau_u$ , supérieure à 30 MPa, d'où les valeurs de 15 et 25 MPa choisies. Comme relaté dans la bibliographie,  $\tau_u$  aurait pu également être déterminée expérimentalement par la méthode de fragmentation des fibres ou par le test de la micro-goutte. Mais ces essais sont longs à mettre en place et ne permettent généralement pas d'obtenir  $\tau_u$  avec une très bonne précision.

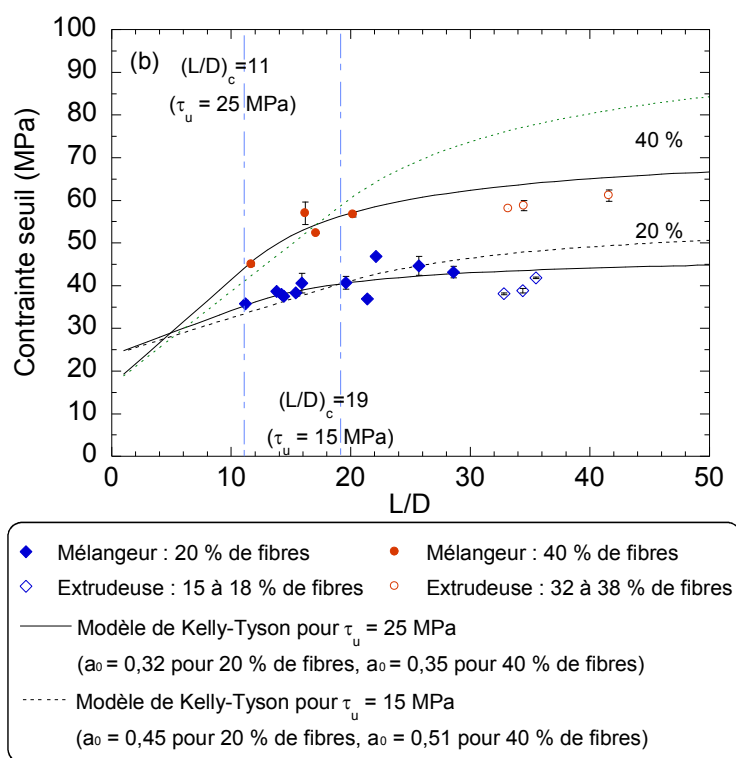
La contrainte maximale des fibres Tencel® de 570 MPa donnée par le fournisseur Lenzing a été utilisée pour cette modélisation. Cette contrainte a probablement été déterminée par un test de traction avec une longueur de jauge autour de 10 mm [Adusumali *al.* (2006)] et elle est sûrement sous-estimée dans notre cas où les fibres mesurent moins de 1 mm. En effet, il a souvent été observé que la contrainte des fibres cellulosiques diminue avec la longueur de fibre testée.

D'après l'Equation VI.2, le rapport de forme critique vaut 19 pour une contrainte  $\tau_u$  de 15 MPa, et il vaut 11 pour une  $\tau_u$  de 25 MPa. Ainsi, l'expression de  $a_L$  en fonction du rapport de forme est déterminée pour ces deux cas.

La contrainte de la matrice PP/PP-g-MA à la déformation à la rupture du composite a été déterminée avec la courbe contrainte-déformation du PP mélangé avec 3 % en masse de PP-g-MA. Cette contrainte est égale à 27,3 MPa pour 7,5 % de déformation (c'est la déformation moyenne d'un composite chargé à 20 %), et à 23,4 MPa pour 4,5 % de déformation (c'est la déformation moyenne d'un composite chargé à 40 %).

La prédiction de la contrainte maximale du composite en fonction du rapport de forme des fibres par le biais de l'Equation VI.1 est représentée sur la Figure VI.7. La Figure VI.7a correspond à la modélisation de Kelly-Tyson pour des composites renforcés par des fibres unidirectionnelles et donc pour un facteur d'orientation  $a_0$  de 1. De façon évidente, les données expérimentales obtenues pour des composites préparés au mélangeur interne et par extrusion sont très largement en dessous. Ainsi, pour des fibres alignées dans l'axe de traction, le modèle prévoit une contrainte seuil maximale de 70-80 MPa pour un mélange 20 % et de 140-160 MPa pour un mélange 40 %. Deux à trois fois la valeur du rapport de forme critique sont nécessaires dans les deux cas ( $\tau_u = 15$  MPa et  $\tau_u = 25$  MPa) afin d'obtenir ces propriétés maximales. Pour des rapports de forme faibles compris entre 10 et 20, les différences entre les deux contraintes  $\tau_u$  (15 et 25 MPa) sont prononcées. Par contre pour des rapports de forme plus forts supérieurs à 30, les divergences tendent à s'amenuiser : la qualité de l'adhésion ( $\tau_u$  entre 15 et 25 MPa) et la taille des fibres entrent alors moins en considération et ont une influence peu marquée sur la contrainte seuil des composites.





**Figure VI.7.** Evolution de la contrainte seuil des composites en fonction du rapport de forme des fibres.

Comparaison entre les résultats expérimentaux et les prédictions théoriques du modèle de Kelly-Tyson : Influence du rapport de forme des fibres, de leur alignement et de la valeur de la contrainte de cisaillement interfaciale. (a) Cas théoriques correspondant à des fibres alignées ( $a_0 = 1$ ). (b) Cas théoriques proches des résultats expérimentaux

La Figure VI.7b correspond à la modélisation de Kelly-Tyson pour des composites renforcés par des fibres courtes disposées de façon aléatoire. Les facteurs d'orientation  $a_0$  ont été déterminés empiriquement à l'aide du solveur Excel, de telle façon que les résultats expérimentaux soient prédits au mieux par le modèle théorique. Ainsi pour une contrainte  $\tau_u$  de 25 MPa, des facteurs  $a_0$  de 0,32 et 0,35 ont été déterminés respectivement pour les composites 20 et 40 %. Pour une contrainte  $\tau_u$  de 15 MPa, les fibres seraient davantage orientées avec des facteurs égaux respectivement à 0,45 et 0,51 pour les composites 20 et 40 %.

Si l'on considère également les résultats expérimentaux obtenus pour les mélanges extrudés (losanges et cercles vides sur la Figure IV.7), alors l'hypothèse d'une contrainte  $\tau_u$  égale à 25 MPa paraîtrait la plus vraisemblable. Ces points sont légèrement en dessous des courbes, probablement du fait d'une teneur en fibres plus faible. En effet, comme discuté lors du chapitre V et présenté dans le Tableau VI.4, le dosage des fibres dans l'extrudeuse n'a pas pu être parfaitement maîtrisé. Ainsi, pour le mélange programmé à 20 %, le taux de fibres Tencel<sup>®</sup> réellement incorporé est davantage autour de 15-18 %. Et pour le mélange prévu à 33 %, il fluctue entre 32 et 38 %.

Avec cette orientation des fibres, le rapport de forme des fibres a moins d'impact sur la contrainte seuil des composites que dans le cas des fibres alignées (Figure VI.7a). Pour la contrainte interfaciale la plus vraisemblable ici ( $\tau_u = 25 \text{ MPa}$ ), le rapport de forme critique des fibres vaut 11. D'après la Figure VI.7b, deux à trois fois la valeur de ce rapport critique est suffisante pour obtenir le



maximum de renforcement. Ainsi, les fibres Tencel® de 250-300  $\mu\text{m}$  ( $L/D = 25-30$ ) obtenues expérimentalement permettent pratiquement d'atteindre les contraintes seuil maximum du composite qui sont d'après le modèle, de 47 MPa pour 20 % de fibres, et de 70 MPa pour 40 % de fibres. Pour rappel, la meilleure contrainte seuil obtenue expérimentalement est 45 MPa pour 20 % de fibres ( $L/D = 26$ ), et 58 MPa pour 40 % de fibres ( $L/D = 27$ ), ce qui est effectivement très proche des valeurs maximales prévues théoriquement. On peut donc conclure que dans notre cas, il faudrait plutôt optimiser encore l'adhésion fibres matrice ou l'orientation des fibres plutôt que leur rapport de forme afin d'améliorer la contrainte seuil des composites.

Il est également possible que la contrainte interfaciale soit en réalité plus faible et qu'elle ne soit pas équivalente pour les deux procédés mélangeur interne et extrusion. Une contrainte  $\tau_u$  de 15 MPa serait alors possible pour les composites issus du mélangeur interne. Avec un facteur d'orientation  $a_0$  de l'ordre de 0,5 (Figure VI.7b), le facteur de forme aurait alors davantage d'impact sur la contrainte et encore plus pour un fort taux de fibres de 40 %. Ainsi, pour des mélanges 40 %, la contrainte pourrait atteindre une valeur de 80 MPa pour des fibres de 400  $\mu\text{m}$ , contre une valeur de 55 MPa pour des fibres de 200  $\mu\text{m}$  (ce qui est actuellement obtenu pour nos composites).

La contrainte obtenue pour le composite préparé avec 40 % de fibres Tencel® sans PP-g-MA est de 31,8 MPa contre 52,3 MPa avec PP-g-MA, et son allongement à la rupture est aussi plus faible, égal à 3 % contre 5 %. Cette déformation plus faible pourrait s'expliquer par des fibres plus longues dans le cas sans compatibilisant. Si l'on considère un facteur d'orientation de 0,4 pour ce mélange sans PP-g-MA, alors on trouve grâce à l'Eq IV.1 une valeur de  $\tau_u$  égale à 7-8 MPa, ce qui est du même ordre de grandeur que la valeur déterminée par un test de déchaussement mené par Adusumali et al. (2006) (matrice polypropylène et fibres Tencel®).

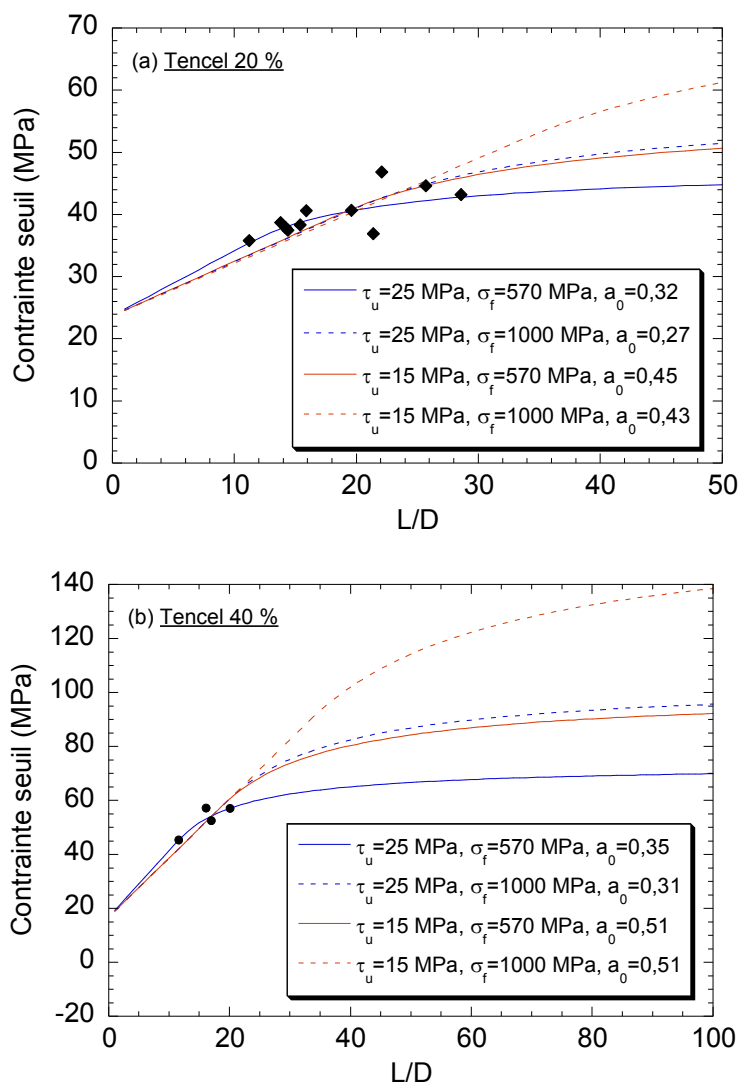
### ➤ Hypothèses sur la contrainte maximale des fibres

Comme énoncé auparavant, il est connu que la contrainte d'une fibre cellulosique va dépendre de sa longueur. La contrainte des fibres Tencel® dans le composite est de ce fait probablement supérieure à la valeur de 570 MPa renseignée par le fournisseur. Nous avons vu dans le paragraphe précédent l'influence de l'adhésion fibres/matrice et de l'orientation des fibres. L'idée est de maintenant mieux comprendre comment les propriétés intrinsèques de la fibre ont un impact sur les propriétés des composites. Ainsi, l'évolution de la contrainte des composites est représentée en fonction du rapport de forme des fibres pour quatre hypothèses portant sur l'adhésion et sur la contrainte des fibres (Figure VI.8). Les effets de  $\tau_u$  et  $\sigma_f$  sont d'autant plus importants que le taux de fibres est élevé, et les différences se font ressentir seulement pour des rapports de forme supérieurs à 20-25. Pour des fibres peu élancées, les hypothèses sur  $\tau_u$  et  $\sigma_f$  sont équivalentes et la contrainte augmente fortement avec le rapport de forme.

Si les fibres ont une longueur supérieure à 200  $\mu\text{m}$ , l'adhésion fibres/matrice et la contrainte des fibres ont alors plus d'influence sur la contrainte seuil des composites. Ainsi pour une bonne adhésion ( $\tau_u = 25$  MPa), le rapport de forme optimal serait supérieur à 35-40 (à partir de cette valeur, le maximum de renforcement est atteint, cf Figure IV.8). De meilleures fibres (contrainte de 1 000 MPa contre 570 MPa) permettraient dans un tel cas d'atteindre des composites avec contrainte seuil

supérieure (60 MPa contre 50 MPa pour 20 % de renforts, 100 MPa contre 70 MPa pour 40 % de renforts).

Pour une contrainte de cisaillement interfaciale plus faible (15 MPa), les propriétés des composites seront moins bonnes si l'alignement des fibres est identique. Dans notre cas, le facteur d'orientation  $\eta_0$  a été réévalué à la hausse afin de conserver la meilleure adéquation possible entre les résultats expérimentaux et les données calculées par le modèle (utilisation du solveur Excel). Ceci explique pourquoi les composites avec une contrainte  $\tau_u$  de 15 MPa ont de meilleures propriétés mécaniques.



**Figure VI.8.** Evolution de la contrainte seuil des composites en fonction du rapport de forme des fibres : Influence de la contrainte maximale des fibres Tencel®. Les symboles correspondent aux valeurs expérimentales des composites préparés au mélangeur interne. (a) Composite avec 20 % de fibres Tencel®. (b) Composite avec 40 % de fibres Tencel®

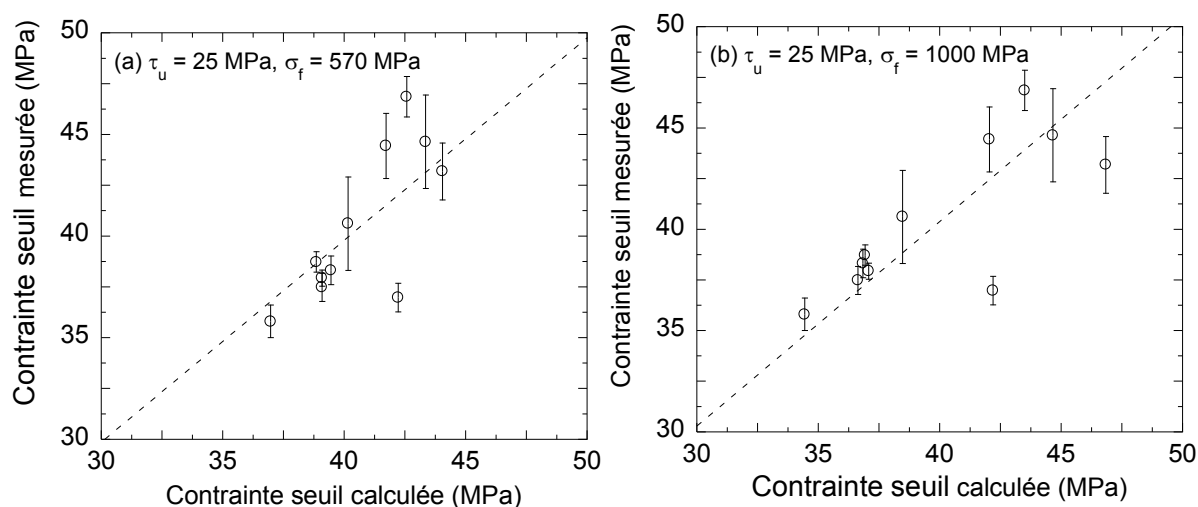
### ➤ Comparaison avec le modèle de Bowyer-Bader

A la différence de l'approche de Kelly-Tyson, le modèle de Bowyer-Bader ne considère pas que les fibres dans le composite ont une longueur uniforme mais il prend en considération les distributions de taille des fibres. Ainsi, la contrainte seuil des composites s'écrit de la façon suivante :

$$\sigma_c \equiv \eta_0 \left\{ \sum_i \left[ \frac{V_i \sigma_f \left( \frac{L}{D} \right)_i}{2 \cdot \left( \frac{L}{D} \right)_c} \right] + \sum_j \left[ V_j \sigma_f \left( 1 - \frac{\left( \frac{L}{D} \right)_c}{2 \cdot \left( \frac{L}{D} \right)_j} \right) \right] \right\} + V_m \sigma_m \quad [\text{Eq VI.5}]$$

avec  $V_i$  la fraction volumique de fibres possédant un rapport de forme sous-critique et  $V_j$  la fraction volumique de fibres avec un rapport de forme sur-critique. Afin de calculer ces fractions volumiques, les fibres ont été considérées comme des cylindres. Ainsi, connaissant les distributions de tailles (longueur et diamètre) des fibres, on peut en déduire leurs contributions sous et sur-critiques.

Ce sont les hypothèses avec une contrainte de cisaillement interfaciale de 25 MPa et des contraintes fibre de 570 MPa et 1000 MPa qui ont donné les meilleures concordances modèle/expérience. La Figure VI.9 montre la correspondance entre les valeurs de contrainte seuil mesurées et les valeurs calculées avec l'Equation VI.5 pour tous les composites chargés avec 20 % de fibres. Pour la plupart des cas analysés, le modèle permet de bien décrire la contrainte seuil des composites.



**Figure VI.9.** Correspondance entre les valeurs de contrainte seuil déterminées expérimentalement et celles approximées par le modèle de Bowyer-Bader pour des composites préparés au mélangeur interne avec 20 % de fibres Tencel®. (a)  $\tau_u = 25 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_f = 570 \text{ MPa}$ . (b)  $\tau_u = 25 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_f = 1000 \text{ MPa}$

Pour ces calculs, le facteur d'orientation a été déterminé empiriquement grâce au solveur Excel pour tous les composites préparés au mélangeur interne (20 % et 40 %). Leurs valeurs sont résumées dans le Tableau VI.6. Une valeur de 0,375 a été proposée par Thomason et Vluc (1996) pour décrire des fibres de verre réparties aléatoirement dans un plan, ce qui semble donc également être le cas pour les fibres Tencel® si l'on considère l'hypothèse (a) :  $\tau_u = 25 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_f = 570 \text{ MPa}$ . Une valeur de  $a_0$  égale à 0,34 a également été déterminée par Beckermann et Pickering (2009) pour des composites PP/PP-g-MA/chanvre. Si l'on considère des fibres avec une plus forte contrainte seuil, alors les fibres seraient plus alignées dans les composites chargés à 20 % et moins alignées dans ceux chargés à 40 %.

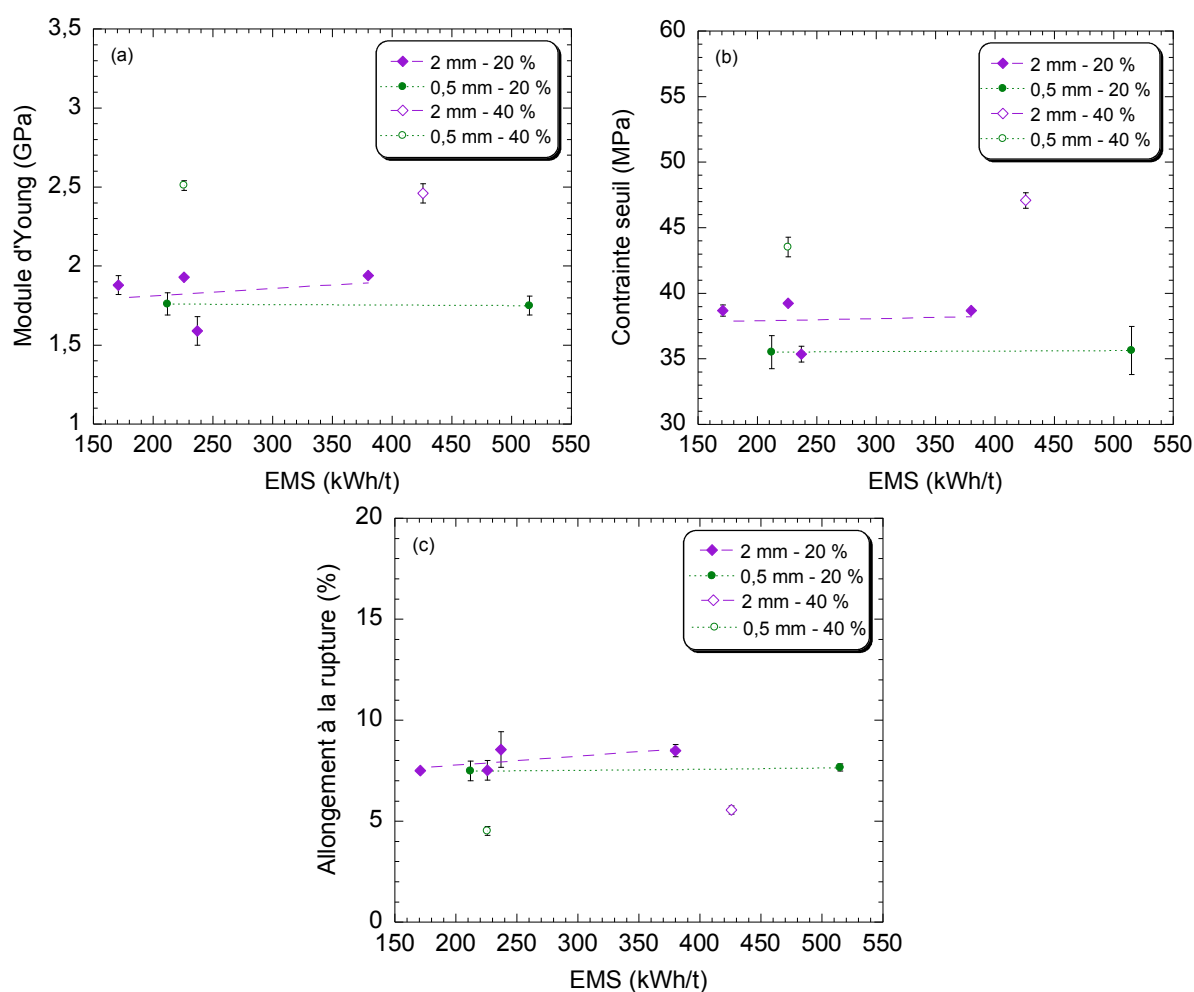
**Tableau VI.6.** Valeurs des facteurs d'orientation utilisés pour les calculs du modèle de Bowyer Bader

Hypothèses	20 % de fibres	40 % de fibres
(a) $\tau_u = 25$ MPa, $\sigma_f = 570$ MPa	$a_0 = 0,36$	$a_0 = 0,34$
(b) $\tau_u = 25$ MPa, $\sigma_f = 1\,000$ MPa	$a_0 = 0,43$	$a_0 = 0,27$

### III – Propriétés mécaniques des composites renforcés par les fibres de lin

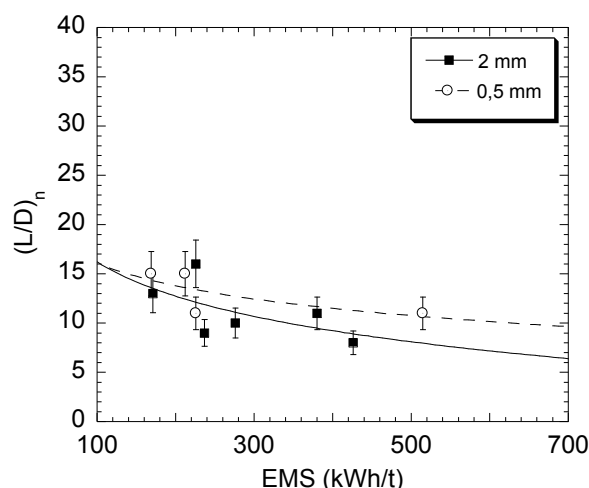
#### III.1 Influence des conditions du mélangeur interne et de la longueur initiale des fibres

Pour ce qui est du lin, il apparaît que les propriétés mécaniques restent stables quelles que soient les conditions du mélangeur interne et la valeur de l'EMS (Figure VI.10). Il en était de même pour l'évolution du rapport de forme des fibres avec l'EMS (Figure VI.11).



**Figure VI.10.** Evolutions des propriétés mécaniques des composites PP/lin préparés au mélangeur interne en fonction de l'EMS. Influence des conditions de mélange, de la longueur initiale des fibres et de la concentration.

(a) Module d'Young. (b) Contrainte seuil. (c) Allongement à la rupture



**Figure VI.11.** Evolution du rapport de forme moyen des fibres de lin ( $(L/D)_n$ ) avec l'EMS (pour tous les composites préparés au mélangeur interne)

Toutes les valeurs des propriétés mécaniques présentées sur la Figure VI.10 sont rassemblées dans le Tableau VI.7. Les résultats issus des fibres avec les tailles initiales de 2 et 0,5 mm sont relativement équivalents. On note toutefois une contrainte légèrement supérieure pour les fibres 2 mm (39 MPa contre 36 MPa pour 20 % de fibres, 47 MPa contre 44 MPa pour 40 % de fibres). Même si les fibres de lin 0,5 et 2 mm ont des rapports de formes équivalents dans le compound autour de 10-15 (Figure VI.11), on se souvient que les fibres 2 mm sont des fragments courts de fibres élémentaires alors que les fibres de 0,5 mm demeurent plus longues et sous forme de faisceaux. La plus forte dispersion induite par les décohésions et fragmentations plus importantes des fibres 2 mm pourrait expliquer ces résultats. L'adhésion se trouve également améliorée dans le cas des fibres 2 mm avec davantage de surface de contact fibres / matrice. Les modules d'Young obtenus sont respectivement de l'ordre de 1,9 GPa et 2,5 GPa pour 20 % et 40 % de fibres en masse. Les allongements à la rupture sont quant à eux de 8-9 % et 5-6 % respectivement pour 20 et 40 % de fibres.

**Tableau VI.7.** Propriétés mécaniques des composites préparés au mélangeur interne avec des fibres de lin de 2 et 0,5 mm

Mélangeur interne + Injection	Module d'Young (GPa)	Contrainte seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)
L(2)-20/100/2	1,88 ± 0,06	38,7 ± 0,5	7,5 ± 0,1
L(2)-20/150/2	1,93 ± 0,02	39,2 ± 0,1	7,5 ± 0,5
L(2)-20/150/5	1,94 ± 0,01	38,7 ± 0,1	8,5 ± 0,3
L(2)-20/50/10	1,59 ± 0,09	35,4 ± 0,1	8,6 ± 0,9
L(2)-40/150/5	2,46 ± 0,06	47,1 ± 0,6	5,6 ± 0,2
L(0,5)-20/100/5	1,77 ± 0,08	35,5 ± 1,3	7,5 ± 0,5
L(0,5)-20/150/10	1,76 ± 0,06	35,7 ± 1,9	7,7 ± 0,2
L(0,5)-40/100/5	2,51 ± 0,03	43,5 ± 0,8	4,5 ± 0,3

### III.2 Influence des conditions d'extrusion

Comme pour les fibres Tencel<sup>®</sup>, il apparaît que les conditions d'extrusion pour un profil de vis donné n'ont pratiquement pas d'influence sur les propriétés mécaniques des composites renforcés par des fibres de lin (Figures VI.12 et VI.13). Là encore, les divergences observées sont plus susceptibles de provenir de variations dans le dosage des fibres. Ainsi par exemple, le composite prévu pour être chargé à 20 % de fibres et préparé à 200 tr/min a une elongation à la rupture plus importante que les autres (8 % contre 5-6 %). Or ce composite est en fait moins chargé en fibres comme l'illustre le Tableau VI.8. Ceci explique donc aussi pourquoi ce composite possède un module et une contrainte légèrement inférieurs aux deux autres composites préparés à 350 tr/min et à 500 tr/min.

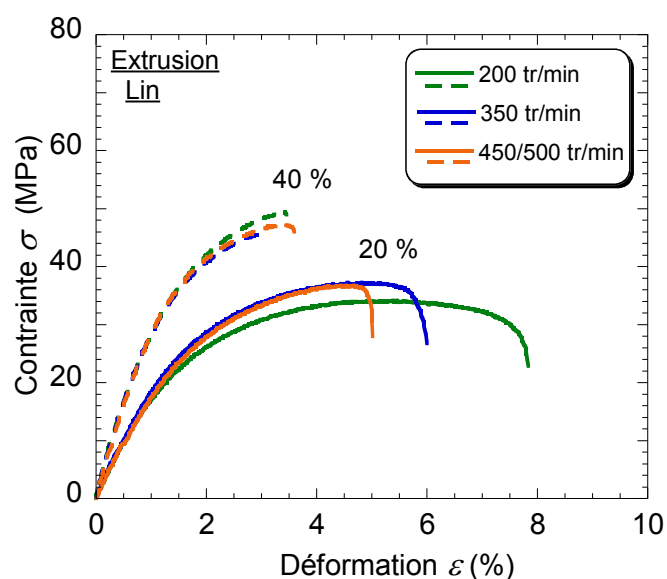


Figure VI.12. Courbes de traction des composites PP/lin obtenus par extrusion

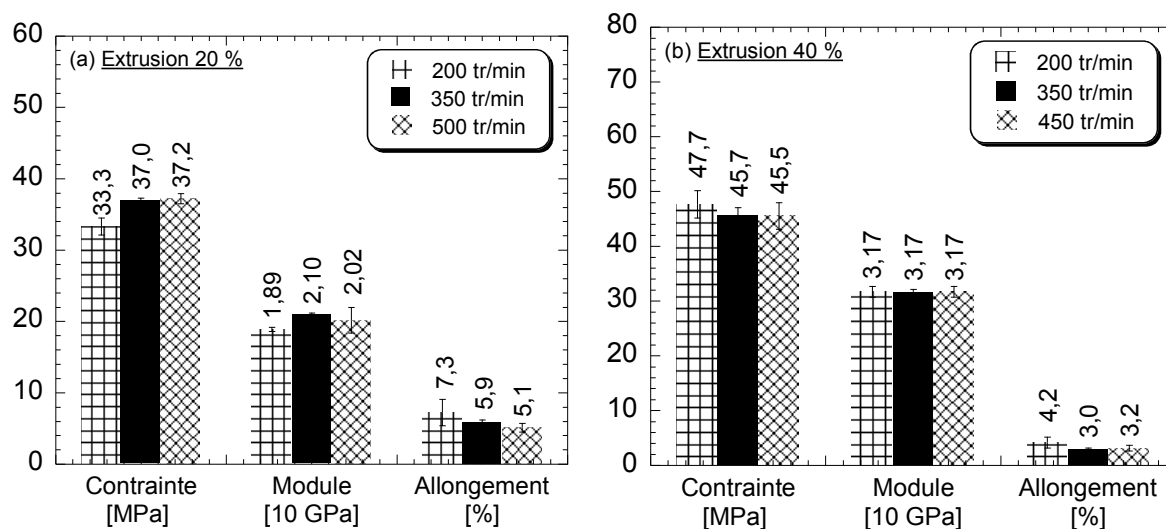


Figure VI.13. Propriétés mécaniques des composites PP/lin obtenus par extrusion.

(a) 20 % en masse de fibres. (b) 40 % en masse de fibres.

**Tableau VI.8.** Taux de fibres déterminés par analyse élémentaire dans les compounds extrudés

Taux visé	20 %			40 %		
Vitesse de rotation	200 tr/min	350 tr/min	500 tr/min	200 tr/min	350 tr/min	450 tr/min
Taux incorporé	$24 \pm 4 \%$	$33 \pm 6 \%$	$29 \pm 1 \%$	$47 \pm 4 \%$	$54 \pm 1 \%$	$53 \pm 2 \%$

### III.3 Influence du procédé de compoundage

Comme en témoigne le Tableau VI.8, les composites extrudés comprennent un taux de fibres supérieur à celui des composites préparés au mélangeur interne (environ 25-35 % au lieu de 20 %, et environ 45-55 % au lieu de 40 %). Vu que l'allongement à la rupture est très proche pour ces deux types de composites (Tableau VI.9), on peut en déduire qu'à concentration égale, les composites extrudés permettraient d'obtenir des matériaux légèrement plus ductiles. Ce surdosage explique également les plus forts modules d'Young obtenus. La contrainte est aussi plus importante pour les composites extrudés avec 50 % de fibres. Par contre, elle est équivalente pour les composites préparés au mélangeur interne (20 %) et par extrusion (25-35 %). A concentration égale, on peut extrapoler que les composites extrudés sont moins résistants que les composites préparés au mélangeur interne.

Pour rappel, les fibres de lin extrudées proviennent d'un lot différent de celui des fibres de lin utilisées pour l'étude en mélangeur interne (cf Chapitre II). Ces nouvelles fibres qui ont une contrainte faible de l'ordre de 500 Mpa sont probablement moins renforçantes que les fibres mise en œuvre en mélangeur (la contrainte de ces dernières fibres est en revanche inconnue). Ceci expliquerait pourquoi malgré des rapports de forme plus grands obtenus par extrusion et malgré des concentrations de fibres plus importantes, il n'y aurait pas un réel gain dans la contrainte seuil des composites.

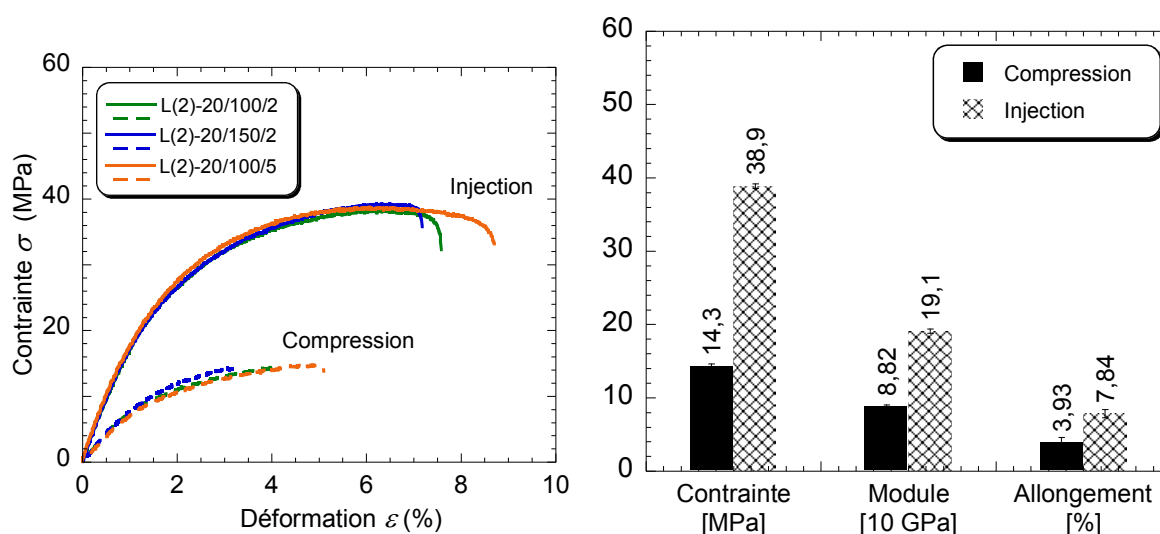
**Tableau VI.9.** Propriétés mécaniques des composites PP / fibres de lin 0,5 mm.  
Comparaison des procédés mélangeur interne et extrusion bivis

Mélanges	Module d'Young (GPa)	Contrainte seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)	(L/D) <sub>n</sub>	(L/D) <sub>w</sub>
L(0,5)-20/100/5 (Mélangeur)	$1,77 \pm 0,08$	$35,5 \pm 1,3$	$7,5 \pm 0,5$	15	20
L(0,5)-20/200/ 7,5 (Extrusion)	$1,89 \pm 0,04$	$33,3 \pm 1,2$	$7,3 \pm 1,9$	23	34
L(0,5)-40/100/5 (Mélangeur)	$2,51 \pm 0,03$	$43,5 \pm 0,8$	$4,5 \pm 0,3$	11	14
L(0,5)-40/200/ 5 (Extrusion)	$3,17 \pm 0,10$	$47,7 \pm 2,6$	$4,2 \pm 1,0$	19	23

### III.4 Influence du procédé de mise en forme – compression et injection

Cette étude a été menée sur les composites L(2)-20/100/2, L(2)-20/150/2 et L(2)-20/100/5, préparés au mélangeur interne. En plus d'être injectés en éprouvettes (norme ISO 527-2 1BA) comme tous les composites décrits dans ce chapitre, ces compounds ont également été compressés en plaques carrées (50 mm × 50 mm × 1 mm), qui ont ensuite été découpées à la fraiseuse (protocole décrit dans le Chapitre II).

De très fortes différences ont été observées entre les propriétés des composites injectés et celles des composites compressés (Figure VI.14). Les composites compressés possèdent à la fois un module d'Young, une contrainte seuil et un allongement à la rupture inférieurs à ceux des composites injectés. Ces divergences proviennent en partie du fait que les éprouvettes ont été découpées dans des plaques à l'aide d'une fraiseuse: la découpe fragilise l'éprouvette et induit des défauts.



**Figure VI.14.** Comparaison des courbes contrainte/déformation et des propriétés mécaniques obtenues pour des éprouvettes PP/lin mises en forme par injection et par découpe de plaques compressées (compounds préparés au préalable au mélangeur interne)

Une autre explication est l'orientation des fibres dans l'éprouvette. En effet, le procédé d'injection permet généralement d'orienter les fibres dans le sens de la longueur de l'éprouvette. Pour confirmer cette orientation, les faciès de rupture du composite préparé au mélangeur interne avec des fibres de lin 2 mm pendant 2 minutes à 100 tr/min ont été reconstitués par MEB (Figures VI.15, VI.16, VI.17). La Figure VI.15 représente la reconstitution de la tranche d'une éprouvette compressée. Les fibres de lin apparaissent couchées dans le plan de compression et sont donc orientées perpendiculairement à la direction dans laquelle s'effectue la traction. Cependant on peut noter que dans une plaque compressée, les fibres devraient être à priori plutôt orientées de façon aléatoire dans le volume. La Figure VI.16 représente la reconstitution de la tranche d'une éprouvette injectée. Sur ce cliché, de nombreux trous sont présents et correspondent aux traces que les fibres ont laissé derrière elles avant d'être arrachées. Ils dénotent que l'adhésion n'est pas optimale et que des fibres se sont déchaussées. La Figure VI.17 représente une éprouvette injectée qui est cette fois cassée dans le sens de la longueur. Vu que la Figure VI.16 n'était pas totalement parlante quant à l'orientation des fibres, cette nouvelle expérience a été décidée afin de compléter les observations. Ce cliché vient confirmer



l'alignement des fibres dans le sens de la longueur de l'éprouvette. Les fibres sont cette fois orientées dans le plan longitudinal de l'éprouvette. Avec l'injection, les fibres sont donc plutôt orientées dans la direction de sollicitation du test de traction, et elles participent davantage à l'effort mettant en jeu leur propre résistance à la rupture.

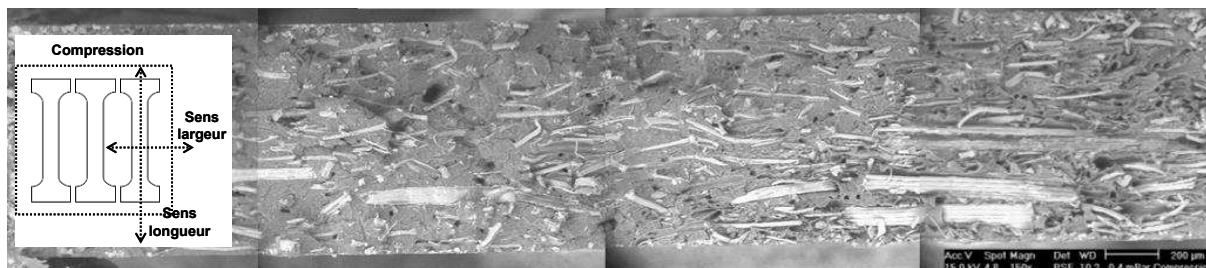


Figure VI.15. Faciès de rupture (sens largeur) d'une éprouvette compressée (L(2)-20/100/2)

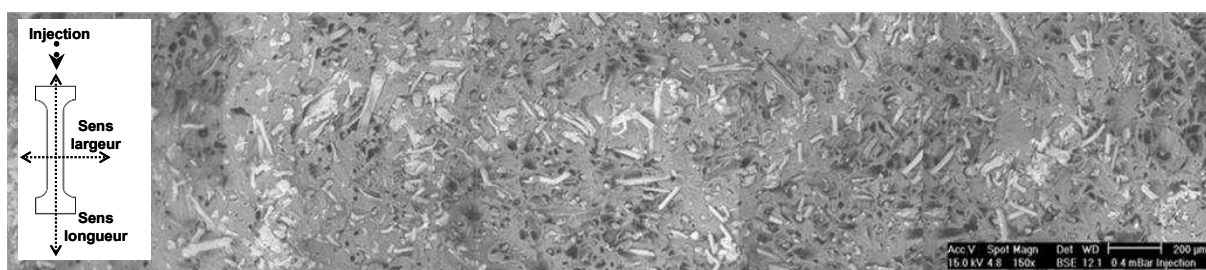


Figure VI.16. Faciès de rupture (sens largeur) d'une éprouvette injectée ((L(2)-20/100/2))

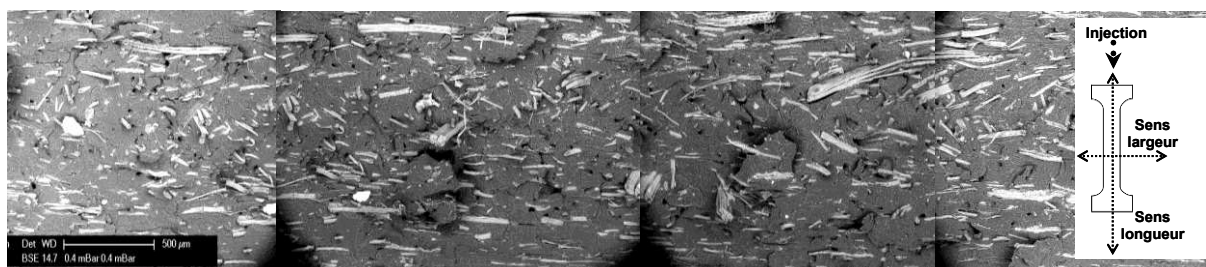
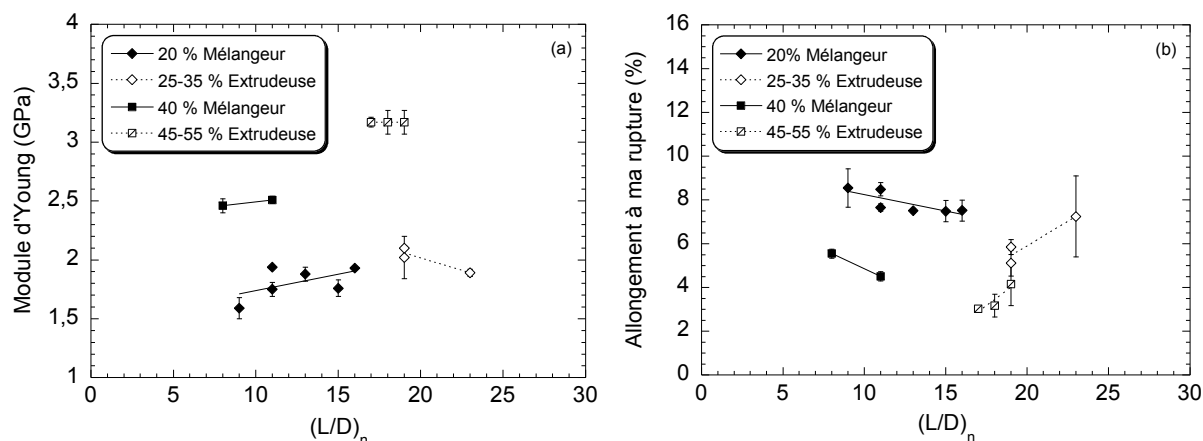


Figure VI.17. Faciès de rupture (sens longueur) d'une éprouvette injectée (L(2)-20/100/2)

### III.5 Influence du rapport de forme final des fibres

#### III.5.1 Influence sur le module d'Young et sur l'allongement à la rupture

Les évolutions du module d'Young et de l'allongement à la rupture des composites (mélangeur et extrusion) en fonction du rapport de forme des fibres sont représentées sur la Figure VI.18. Pour le mélangeur interne, des conclusions similaires avec l'étude sur les composites PP/Tencel® peuvent être tirées. Le module d'Young croît avec le rapport de forme moyen final des fibres alors que l'allongement à la rupture diminue. En revanche pour l'extrusion, il est difficile de conclure sur une influence du rapport de forme. Les plus forts modules et les plus faibles allongements obtenus par rapport aux mélanges 20 et 40 % du mélangeur interne sont à relier aux taux de fibres plus importants.



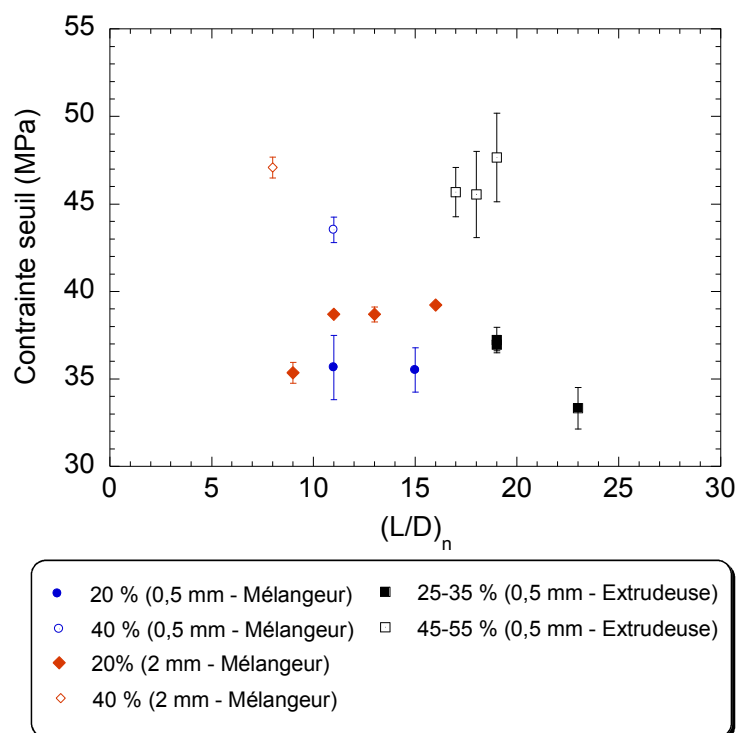
**Figure VI.18.** (a) Evolution des propriétés mécaniques des composites PP/lin en fonction du rapport de forme moyen des fibres. (a) Module d'Young. (b) Allongement à la rupture.

### III.5.2 Influence sur la contrainte seuil

Vu le peu de points expérimentaux dans le cas du lin par rapport aux Tencel<sup>®</sup>, et vu que les lots de fibres utilisés ont été différents entre les mélanges préparés par extrusion et au mélangeur interne, aucune prédiction théorique n'a été étudiée dans cette partie. En effet, nous avons vu dans les parties précédentes pour les Tencel<sup>®</sup> qu'il y a de nombreux paramètres variables qui entrent en jeu dans la prévision de la contrainte seuil des composites (contrainte des fibres, qualité de l'adhésion, orientation des fibres...). Ces paramètres sont délicats à mesurer et n'ont pas fait l'objet de cette thèse. Pour les composites avec du lin, les hypothèses sur ces paramètres seraient donc trop nombreuses pour rendre cohérentes des prédictions théoriques avec les résultats expérimentaux obtenus.

L'évolution de la contrainte seuil des composites en fonction du rapport de forme moyen des fibres de lin est présentée sur la Figure VI.19. Cette figure rassemble à la fois les résultats obtenus par extrusion (fibres 0,5 mm) et au mélangeur interne (fibres 0,5 mm et 2 mm).

Contrairement aux Tencel<sup>®</sup>, les cas avec les fibres de lin 2 mm et 0,5 mm ont ici été dissociés. En effet pour les Tencel<sup>®</sup>, les différences observées dans la contrainte seuil proviennent des rapports de forme finaux des fibres et sont finalement indépendantes de la longueur initiale des fibres. Or pour le lin, les divergences dans la contrainte seuil des composites proviennent plutôt de la forme des fibres et de leur dispersion, et non pas de leurs rapports de forme finaux qui sont toujours équivalents autour de 10-15 pour les fibres initiales de 2 mm et de 0,5 mm (mélangeur interne). Comme discuté dans le Chapitre IV, la forme finale des fibres de lin est par contre très liée à leur taille initiale. Les faisceaux de fibres initiales de 2 mm se dissocient facilement en fibres élémentaires et se fragmentent beaucoup. Les faisceaux de fibres initiales de 0,5 mm restent au contraire très compacts et ne se cassent pas dans leur longueur. Ces dernières fibres sont donc moins bien dispersées dans la matrice et offrent moins de surface de contact que les fibres initiales de 2 mm. Cela explique pourquoi la contrainte seuil des composites préparés au mélangeur interne avec des fibres de 2 mm est supérieure à celle des composites élaborés avec des fibres de 0,5 mm malgré des fibres présentant des rapports de forme similaires. Les résultats numériques ont été fournis précédemment dans le Tableau VI.7.



**Figure VI.19.** Evolution de la contrainte seuil des composites en fonction du rapport de forme moyen des fibres de lin. Cas des composites préparés au mélangeur interne avec des fibres initiales de 0,5 mm et 2 mm, et des composites extrudés avec des fibres de 0,5 mm

Ainsi en raison de la structure plus complexe des fibres de lin organisées sous forme de faisceaux, il serait nécessaire de définir un paramètre complémentaire au rapport de forme moyen des fibres afin de prédire la contrainte seuil des composites. Ce paramètre pourrait être par exemple un indice de dispersion ou un paramètre reflétant la surface de contact entre les fibres et la matrice.

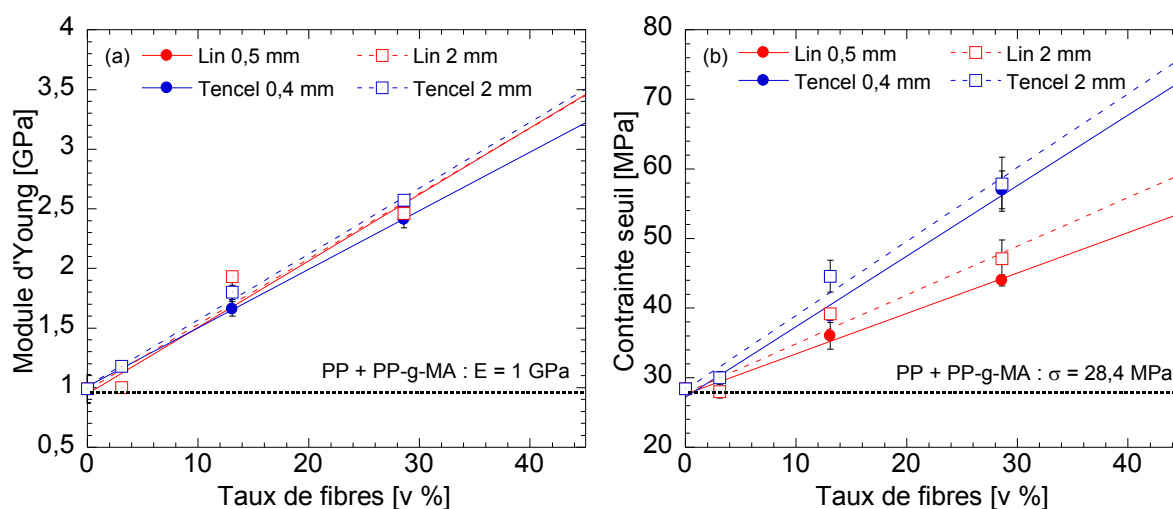
Les composites extrudés présentent des teneurs en fibres plus élevées et des fibres plus élancées (rapports de forme autour de 20-25) que les composites préparés au mélangeur interne. Malgré cela, ils ont une contrainte seuil équivalente. L'explication principale de ce comportement provient des fibres de lin utilisées en extrusion qui sont différentes de celles incorporées dans le mélangeur interne. Les fibres extrudées possèdent une contrainte relativement faible de 500 MPa par rapport à ce que l'on connaît habituellement des fibres de lin, et on peut supposer qu'elles sont moins renforçantes que les fibres qui ont servi pour l'étude au mélangeur interne.

## IV – Synthèse des résultats et conclusions

### IV.1 Bilan sur les composites préparés en mélangeur interne

Lors de ce chapitre, nous avons vu que les conditions de compoundage au mélangeur interne ont une influence sur les propriétés mécaniques pour les composites renforcés avec les fibres Tencel® (Figure VI.2). Ainsi, les meilleurs composites (module d'Young et contrainte à la rupture) obtenus sont ceux compoundés dans les conditions les plus douces et avec le temps de mélange le plus court (2 minutes). Des conditions plus sévères au contraire permettent d'obtenir un meilleur allongement à la rupture des composites (13 % contre 7 %). Ces résultats sont expliqués par l'évolution des rapports de forme des fibres pendant le compoundage : plus les conditions de compoundage sont sévères et plus le rapport de forme moyen diminue. Pour le lin en revanche, les conditions explorées (*EMS* variant de 150 à 500 kWh/t) ne se sont pas montrées être importantes et n'influencent pas les propriétés mécaniques des composites.

Les propriétés des meilleurs composites obtenus par compoundage au mélangeur interne en fonction du taux volumique de fibres sont représentées sur la Figure VI.20. Ni la taille initiale des fibres, ni l'espèce (lin ou Tencel®) n'a d'impact sur le module d'Young des composites, qui évolue linéairement avec la teneur volumique en fibres. Le composite le plus rigide obtenu avec 40 % de fibres en masse a un module d'élasticité de 2,8 GPa.



**Figure VI.20.** Evolution des propriétés mécaniques des composites (mélangeur interne) en fonction du taux volumique des fibres. Comparaison entre les fibres de lin 2 mm, 0,5 mm et les fibres Tencel® 2 mm, 0,4 mm

La taille initiale des fibres ne se révèle pas non plus influencer l'allongement à la rupture des composites, qui est davantage impacté par les conditions de mélange qui contrôlent les dimensions finales des fibres comme énoncé précédemment. L'impact de l'espèce sur l'allongement à la rupture sera conclu dans le prochain paragraphe IV.2.

En revanche, la contrainte seuil est-elle influencée par la taille initiale à la fois pour les fibres de lin et de Tencel® : les fibres initialement les plus longues conduisent aux composites les plus résistants. Il a été observé dans ce chapitre que les explications de ce comportement sont différentes pour les fibres Tencel® et pour les fibres de lin. La raison est le rapport de forme final plus important

des fibres Tencel<sup>®</sup> 2 mm, alors que pour les fibres de lin 2 mm, cela s'explique par une meilleure décohésion des faisceaux en fibres élémentaires qui sont donc davantage dispersées dans la matrice.

La contrainte seuil des composites PP/Tencel<sup>®</sup> a pu être modélisée à l'aide des lois de Kelly et Tyson (1965) et de Bowyer et Bader (1972). Une dépendance de la contrainte seuil avec le rapport de forme moyen des fibres est effectivement apparue. L'hypothèse d'une contrainte de cisaillement interfaciale égale à 25 MPa a permis de faire correspondre les prédictions théoriques aux résultats expérimentaux. En considérant une contrainte fibre de l'ordre de 570 MPa, un facteur d'orientation de l'ordre de 0,35 a été déterminé ce qui correspond à des fibres réparties aléatoirement dans un plan. En conclusion de cette partie, il s'avère que l'optimisation de la contrainte seuil des composites PP/Tencel<sup>®</sup> passe par une amélioration des propriétés mécaniques des fibres et/ou de l'adhésion fibres/matrice et/ou de l'orientation des fibres. Le fait simplement de conserver des fibres plus longues après compoundage et mise en forme ne sera pas suffisant pour optimiser cette contrainte seuil.

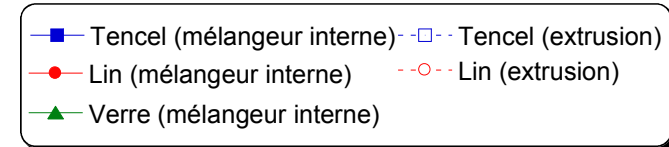
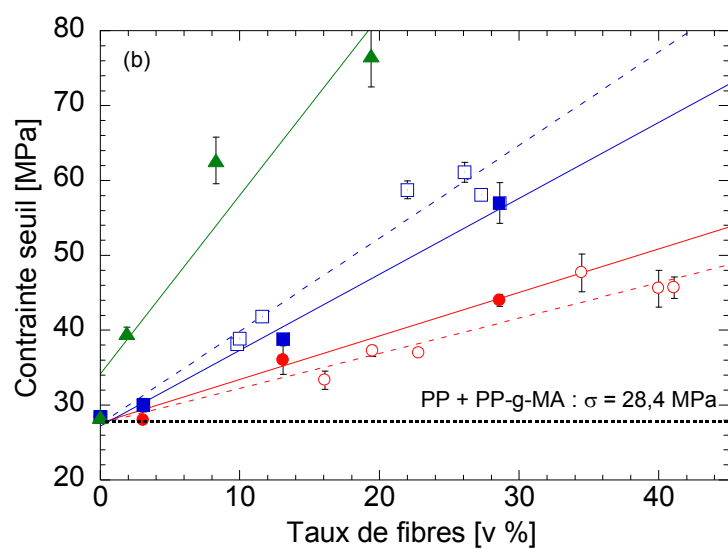
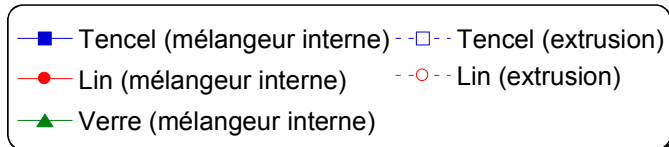
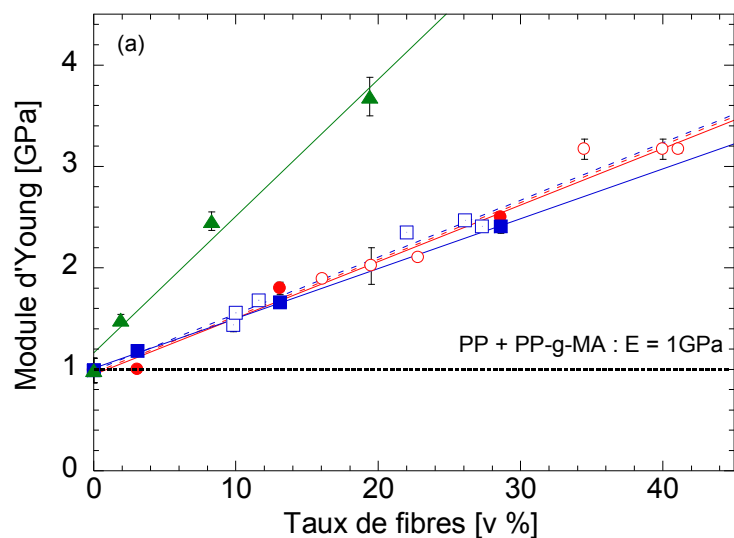
Les prédictions théoriques de la contrainte seuil des composites PP/lin sont plus délicates à mener et n'ont pas pu être réalisées dans cette étude. Pour les fibres de lin qui ont une structure plus complexe que les fibres Tencel<sup>®</sup>, il serait nécessaire d'intégrer dans la loi de prédiction un nouveau paramètre qui reflète l'état de dispersion des fibres élémentaires.

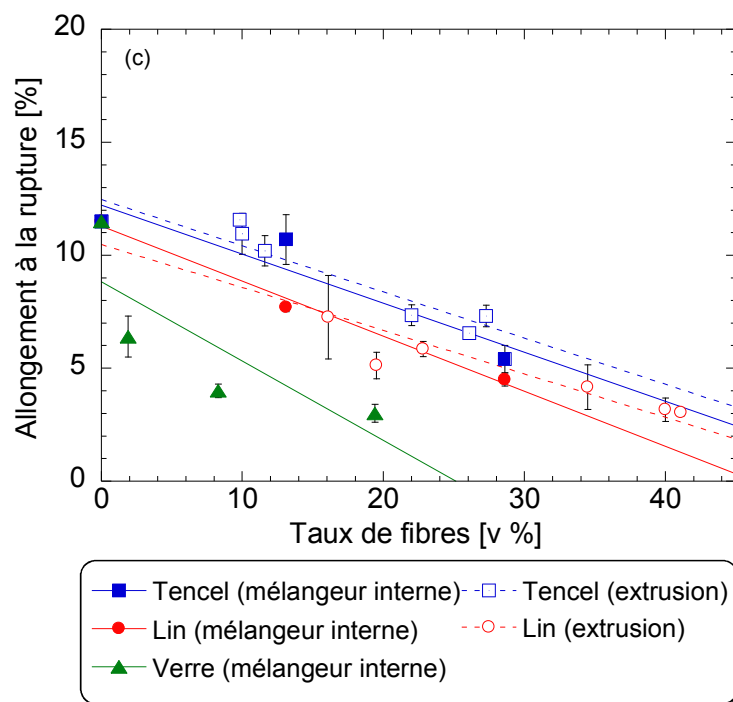
Enfin, les fibres Tencel<sup>®</sup> confèrent aux composites la même rigidité que les fibres de lin, mais elles apportent davantage de gain en terme de résistance. En effet, une contrainte seuil de 58 MPa est atteinte pour des composites renforcés à 40 % massique en Tencel<sup>®</sup> 2 mm, contre 47 MPa pour des composites renforcés à 40 % massique en lin 2 mm.

Dans une revue, Sobczak et *al.* (2012) ont aussi rapporté des modules équivalents pour des composites PP/Tencel<sup>®</sup> et PP/lin et une meilleure contrainte seuil pour les composites PP/Tencel<sup>®</sup>. Des composites PP chargés à 30 % en masse par ces fibres exhibaient un module d'élasticité d'environ 4 GPa. La contrainte seuil atteinte était de 70 MPa pour les fibres Tencel<sup>®</sup> et de 50 MPa pour les fibres de lin. Nos résultats restent un peu en dessous de ces valeurs probablement du fait de la matrice homopolymère utilisée dans notre étude qui est moins performante que certaines matrices PP copolymères.

#### **IV.2 Bilan sur les composites préparés par extrusion bivis: comparaison avec les résultats du mélangeur interne et avec les fibres de verre**

Dans ce chapitre, nous avons vu que le procédé d'extrusion mène à des composites possédant une rigidité et un allongement à la rupture relativement comparables à ceux préparés au mélangeur interne. Les Figures VI.21a et IV.21c représentent les évolutions du module d'Young et de l'allongement à la rupture en fonction du taux volumique de fibres et viennent d'ailleurs confirmer ces similitudes. Les composites extrudés lin semblent toutefois légèrement plus ductiles pour de fortes concentrations. Les fibres Tencel<sup>®</sup> et les fibres de lin plus élancées obtenues par extrusion n'influencent donc pratiquement pas le module d'Young ni l'allongement à la rupture.





**Figure VI.21.** Evolution des propriétés mécaniques des composites en fonction du taux volumique des fibres.

Comparaison entre les procédés mélangeur interne et extrusion pour les fibres de lin et Tencel® 0,5 mm.

Comparaison des performances obtenues avec les fibres de verre initiales de 3,4 mm

En revanche, des divergences entre les procédés extrusion et mélangeur interne sont visibles pour la contrainte seuil des composites (Figure VI.21b). La meilleure contrainte seuil des composites Tencel® extrudés résulte du rapport de forme des fibres qui est près de deux fois plus grand que pour les composites préparés au mélangeur interne (35-40 contre 20-25). Ainsi, les composites extrudés avec 33 % en masse de Tencel® 0,5 mm ont une contrainte seuil de 61 MPa contre 57 MPa pour les composites élaborés au mélangeur interne avec 40 % en masse de fibres 0,5 mm.

Pour le lin, le comportement est inverse du Tencel®. Les composites extrudés sont en effet moins résistants que les composites préparés au mélangeur interne, malgré des fibres avec des rapports de forme près de deux fois plus grands (20 contre 10-15) et malgré une meilleure dispersion des fibres élémentaires avec un diamètre finale en moyenne inférieur à celui des fibres dans les compounds mis en œuvre au mélangeur. L'explication la plus probable est la provenance différente des fibres de lin utilisées pour l'étude au mélangeur et pour l'étude par extrusion. Les fibres de lin sont en effet très différentes d'un lot à l'autre et leur qualité dépend de nombreux paramètres tels que les conditions de culture et de rouissage. Le taux de pectines liant les fibres au sein du faisceau et l'aptitude des faisceaux à se dissocier peuvent ainsi être très différents en fonction des fibres. Comme observé par rhéo-optique, le caractère compact des faisceaux est d'ailleurs très varié, même au sein des fibres d'un même lot. L'explication la plus envisageable de ces résultats est donc une qualité différente entre les deux lots de fibres. Les fibres de lin utilisées pour l'étude au mélangeur interne n'ont pas été caractérisées mécaniquement contrairement aux fibres de lin étudiées en extrusion (contrainte de 500 MPa). On peut toutefois supposer qu'elles sont davantage résistantes vu qu'elles confèrent aux composites une meilleure contrainte seuil malgré leurs formes moins élancées.

Si l'on compare les performances conférées aux composites par les fibres de lin et de Tencel® par rapport à celles apportées par des fibres de verre, elles demeurent en deçà. A un taux volumique semblable de 20 %, les composites avec du verre ont une rigidité de 3,9 GPa (contre 2,1 GPa pour le lin et les Tencel®) et une contrainte seuil de 82 MPa (contre au mieux 39 MPa pour le lin et 52 MPa pour les Tencel®). Ces différences proviennent des meilleures propriétés intrinsèques des fibres de verre (module de 72 GPa et contrainte de 2300 MPa) et des meilleurs rapports de forme des fibres obtenus après compoundage et mise en forme (rapports de forme de l'ordre de 40-50).

Mais si l'on considère maintenant les propriétés spécifiques, les fibres de lin et Tencel® deviennent alors compétitives puisqu'à 20 % en volume, elles offrent aux composites un module spécifique de 1,4 GPa contre 1,6 GPa pour le verre. Les fibres Tencel® concurrencent également très bien les fibres de verre pour ce qui est de la contrainte spécifique avec une valeur de 35 MPa contre 33 MPa pour le verre. Les fibres de lin restent légèrement en dessous avec une contrainte spécifique de l'ordre de 26 MPa pour un taux de renfort de 20 % volumique.

Un intérêt des fibres cellulosiques par rapport aux fibres de verre est l'allongement à la rupture qu'elles apportent aux composites. Ainsi à 20 % de renfort en volume, les fibres Tencel® conduisent à des composites avec un allongement à la rupture de 8 % et il est de 6-7 % pour les fibres de lin. Avec ce même volume en fibres de verre, l'allongement à la rupture des composites est en revanche très faible, autour de 2-3 %.





# Conclusion Générale et Perspectives

Ces travaux de thèse consistaient à approfondir les connaissances sur le comportement et la rupture de fibres cellulosique pendant leur compoundage avec une matrice polymère. L'objectif était de fournir une étude systématique sur les relations entre les conditions opératoires du procédé de mélange à l'état fondu et la structure de biocomposites polypropylène / fibres lin et Tencel®. Les différences entre ces deux fibres résident dans leur origine (fibre végétale ou fibre filée à partir d'une solution de cellulose), dans leur structure (fibres sous forme de faisceaux et avec des défauts..., fibre unitaire et homogène), dans leur composition (pure ou non en cellulose) et dans leur flexibilité (semi-rigide, flexible).

Dans un premier temps, le comportement des fibres a été observé de façon in-situ dans une matrice soumise à un écoulement de cisaillement. Ensuite, les composites ont été élaborés en mélangeur interne et par extrusion bivis, et un parallèle a été mené entre ces deux procédés. En particulier, les distributions de taille des fibres ont été étudiées de manière détaillée et corrélées avec la longueur initiale des fibres, la concentration en fibres, les conditions de mélange et certains paramètres types, comme l'énergie mécanique spécifique et la déformation cumulée. Enfin, les propriétés mécaniques en traction uniaxiale ont été caractérisées et mises en relation avec les conditions de préparation des composites et avec les dimensions finales des fibres.

Dans la synthèse bibliographique (Chapitre I), il est apparu que la rupture des fibres cellulosiques soumises à un écoulement n'a été que très peu étudiée pour l'instant contrairement à celle des fibres de verre. Pour ces dernières, les mécanismes de casse et les paramètres qui gouvernent la rupture ont été principalement établis. De plus, les études actuelles sur les fibres cellulosiques n'ont tendance à ne considérer que l'effet des paramètres de mélange aux dépens de leur morphologie initiale qui est pourtant importante. Les spécificités de ces fibres comme leur flexibilité, leur composition chimique, leur hétérogénéité, leurs défauts, leur agencement parfois sous forme de faisceaux, vont induire des différences par rapport aux fibres rigides, régulières et unitaires. Cet état de l'art a confirmé que le comportement et la rupture de ces fibres pendant le compoundage méritent d'être davantage étudiés. Il est nécessaire de trouver le bon niveau de contraintes et/ou de déformations via les procédés de mélange, pour parvenir à dissocier les fibres (pour les faisceaux) sans trop les casser, et préserver ainsi leur capacité de renforcement.

Le dispositif rhéo-optique contra-rotatif a permis de visualiser en direct des fibres de lin et Tencel® sous cisaillement et de décrire qualitativement les mécanismes de leur rupture (Chapitre III). Afin de pouvoir étudier au mieux le comportement des fibres pendant la phase de compoundage, les contraintes subies au mélangeur interne ont été approximées à l'aide d'un modèle, pour être ensuite reproduites dans la cellule de cisaillement rhéo-optique. Il semble que les fibres cellulosiques en écoulement dans une matrice n'avaient encore jamais été observées en direct. Etant donné que certaines fibres cellulosiques se présentent sous la forme de faisceaux associant plusieurs fibres élémentaires, deux types de rupture ont été étudiés : la rupture intercellulaire des fibres de lin dans le

sens de la largeur, avec la dissociation transversale des faisceaux (décohésion), et la rupture intracellulaire des fibres de lin et de Tencel® dans leur longueur (fragmentation).

Contrairement à la rupture fragile des fibres de verre à partir d'une certaine contrainte, il est apparu que la fragmentation des fibres cellulosiques résulte d'un phénomène de fatigue (accumulation des déformations et de l'énergie mécanique spécifique), même si un certain niveau de contraintes est toutefois nécessaire. Les fibres se déchirent et rompent progressivement après des efforts successifs de compression, de flexion et de traction. Au niveau de leur point de rupture, les fibres de lin et les fibres Tencel® fibrillent et un pelage de leur surface est constaté.

Les mécanismes de rupture des fibres Tencel® et de lin sont néanmoins différents. Les fibres Tencel® sont plus flexibles et cassent au niveau de leurs points de courbure. La position de ces zones de fragilité dépend de la résistance intrinsèque des fibres, de la cellule de cisaillement et certainement aussi de l'énergie mécanique spécifique et de la déformation cumulée. A partir d'un certain temps, les longues fibres Tencel® s'emmêlent et se positionnent perpendiculairement à l'axe d'écoulement. Pour les faisceaux de lin, l'étape de décohésion se déroule en amont puis conjointement à l'étape de fragmentation des fibres. La fracture intervient alors au sein du « ciment pectidique » qui sert d'interphase entre les fibres élémentaires. Elle dépend fortement du rapport de forme initial des fibres. Ainsi grâce à la rhéo-optique, il a été observé que la décohésion des faisceaux de lin est facilitée par un rapport de forme initial plus grand. Les faisceaux de lin de 2 mm commencent à se dissocier très facilement dès la mise en cisaillement de la cellule rhéo-optique alors que les faisceaux plus courts de 0,5 mm restent au contraire très compacts malgré de grandes valeurs de déformation cumulée et d'énergie mécanique spécifique. Contrairement aux fibres Tencel®, les fibres élémentaires de lin ont de nombreux défauts transversaux sur toute leur longueur. La rhéo-optique a permis de confirmer que ces genoux sont des points de fragilité des fibres, qui en plus d'affecter leurs propriétés ainsi que celles des composites, contrôlent également le comportement à la rupture des fibres. Lorsque les déformations cumulées et l'énergie mécanique spécifique dans la cellule dépassent un certain seuil, chaque genou devient un point de rupture. Etant donné alors que les fibres de lin 10 mm cassent relativement rapidement en fragments d'environ 100 µm, elles ne s'emmêlent pas en pelote comme les fibres Tencel® 8 mm. Les fibres de lin étant plus rigides sont probablement plus faciles à disperser dans une matrice.

Une étude plus quantitative sur les différents paramètres influençant la casse des fibres de lin et Tencel® lors de leur compoundage en mélangeur interne et par extrusion avec une matrice polypropylène a été menée dans les Chapitres IV et V. Les dimensions initiales des fibres sont apparues avoir un impact sur leur comportement à la rupture. Ainsi, les longues fibres Tencel® très flexibles de 8 mm forment d'importants amas déjà révélés auparavant par les observations rhéo-optiques. Malgré des conditions de mélange très sévères et même à une concentration massique faible de 5 %, elles n'ont pas pu être correctement dispersées dans la matrice. Au contraire, les fibres de lin initiales de 10 mm plus rigides, se sont bien dispersées à cette faible concentration et se sont cassées en des fragments de longueurs égales à la distance moyenne entre deux genoux. Pour les fibres initialement plus petites de 2 et 0,5 mm, il est apparu que la longueur initiale a une influence plus prononcée pour le cas des faisceaux de lin. Les faisceaux de 0,5 mm ont tendance à rester davantage compacts, ils ne se dissocient et ne se fragmentent que très peu. Les comportements de décohésion et de fragmentation diffèrent en fonction du rapport de forme initial des fibres. Si ce dernier est trop

faible, comme pour le cas des fibres de 0,5 mm, alors les fibres ne s'individualisent pratiquement pas et la fragmentation en longueur est très faible. En revanche, les faisceaux plus longs de 2 mm se dissocient presque totalement en fibres élémentaires et se fragmentent davantage. Ainsi, les fibres de lin 2 et 0,5 mm ont des formes très différentes dans les composites mais des distributions de rapports de formes similaires. Les fibres de lin initialement de 2 et de 0,5 mm induisent alors des comportements rhéologiques différents des composites. Pour des conditions de mélange similaires, la longueur initiale des fibres courtes unitaires Tencel® (2 et 0,4 mm) n'a, en revanche, que très peu d'influence sur leurs longueurs finales. Pour ce qui concerne l'influence de la concentration en fibres, il s'avère que les fibres plus longues Tencel® de 2 mm s'entremêlent pendant l'opération de mélange et ne cassent pas davantage à de plus fortes concentrations, malgré les plus grandes contraintes générées. Au contraire, la rupture des fibres Tencel® 0,4 mm n'est pas sans rappeler celle des fibres de verre et s'accroît avec la concentration. Au final, les fibres Tencel® 2 mm demeurent plus longues que les fibres 0,4 mm lorsque la concentration du mélange en fibre atteint 40 %. Pour les fibres de lin, la concentration n'a, en revanche, quasiment aucun impact sur le rapport final moyen des fibres.

Une partie très importante de cette thèse a concerné l'influence du procédé de mélange et des conditions opératoires sur les distributions et tailles finales des fibres. Contrairement au mélangeur interne, aucune évolution des dimensions moyennes en fonction de l'*EMS* n'a été remarquée au cours du compoundage par extrusion bivis. Ce paramètre n'est donc pas paru adapté pour décrire la casse de ces fibres cellulosiques qui s'est révélée être davantage dépendante du temps de mélange que du taux de cisaillement imposé. En effet, de même que pour les fibres de verre, la majeure partie de la casse des fibres apparaît dès les premières minutes de mélange. Un temps très court de mélange semble donc être indispensable afin de préserver le rapport de forme des fibres. Pour illustrer ces propos, il est apparu qu'une différence de seulement une dizaine de secondes dans le temps de séjour des fibres en extrusion, menait à des résultats distincts en termes de décohésion des faisceaux.

Un modèle basé sur la déformation cumulée s'est alors révélé pertinent pour prévoir les longueurs et les rapports de formes moyens, en même temps pour les procédés d'extrusion et de mélangeur interne, et à la fois pour les fibres de lin et les fibres Tencel®. Des déformations cumulées de l'ordre de 3 000 - 6 000 unités sont parues suffisantes pour permettre une bonne dispersion des fibres de lin et Tencel® de 0,5 mm et pour préserver leurs rapports de forme. Cependant, les fibres courtes de lin de 0,5 mm pourraient être davantage dispersées si leurs faisceaux se dissociaient totalement en fibres élémentaires comme pour les fibres initiales de 2 mm, et ce n'est pas le cas même pour une très forte déformation cumulée. La déformation cumulée imposée ayant été plus faible au cours de l'extrusion bivis, alors les fibres présentent des rapports de forme qui ont presque doublé par rapport aux composites préparés en mélangeur interne. Les meilleurs rapports de forme obtenus se situent autour de 20 pour les fibres de lin et autour de 35 pour les fibres Tencel®. Pour ces dernières, il est donc possible de conserver un très bon rapport de forme proche de valeurs obtenues pour des fibres de verre.

Ces résultats quantitatifs sur les distributions de tailles des fibres après compoundage ont corroboré les observations qualitatives de rhéo-optique, bien que les écoulements générés par ces deux procédés soient différents. Lorsque les conditions de mélange sont sévères, chaque genou présent sur les fibres de lin devient un point de rupture et la longueur finale des fibres se retrouve être égale à la longueur moyenne entre les genoux. Les faisceaux de lin initialement plus courts ne se dissocient et ne

se fragmentent que très peu. En revanche, pour les fibres unitaires Tencel<sup>®</sup>, la taille initiale n'a que très peu d'influence sur leurs dimensions finales, à condition que les fibres ne soient pas trop longues et trop difficiles à disperser. Enfin, le fait que la rupture des fibres cellulosiques résulte d'une succession de mécanismes de fatigue renforce la conclusion faite précédemment sur le temps de mélange qui primerait sur le cisaillement imposé. La technique de la rhéo-optique ouvre ainsi la voie de l'observation in-situ des fibres en écoulement et paraît prometteuse pour mieux comprendre le comportement des fibres pendant la mise en œuvre de composites (dispersion, distribution, rupture) et ainsi permettre de prédire leurs propriétés finales.

Le Chapitre IV a montré une dépendance des propriétés mécaniques des composites avec les dimensions finales des fibres Tencel<sup>®</sup>. Ainsi, ce sont les composites préparés dans les conditions les plus douces de compoundage qui sont les plus résistants et rigides (extrusion bivis avec une déformation cumulée plus faible et des fibres restées plus longues). Pour le lin en revanche, il s'est avéré que les conditions de mélange et le rapport de forme final des fibres n'avait aucun impact. Dans leur cas, c'est la taille initiale et l'état de dispersion des faisceaux qui ont une influence sur le module et la contrainte des composites. Les fibres Tencel<sup>®</sup> ont conservé des rapports de forme plus importants et ont permis d'obtenir des composites plus rigides et plus résistants. Un intérêt des fibres cellulosiques par rapport aux fibres de verre est qu'elles confèrent au matériau un allongement à la rupture deux fois plus important.

Les résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que les interprétations ont suscité des interrogations et laissent entrevoir plusieurs perspectives. Au niveau des méthodes de caractérisation structurale de ces biocomposites, il semblerait judicieux par la suite de réaliser des analyses automatisées sur un grand nombre de fibres lorsque celles-ci sont sous la forme initiale de faisceaux. En effet, il s'est avéré que les fibres de lin ont des diamètres très dispersés dans les compounds et que leur analyse requiert plus d'attention afin de gagner en précision. Aussi, il est apparu que le rapport de forme final des fibres de lin n'est pas un bon indicateur pour prévoir les propriétés mécaniques des composites. Il faut faire attention également au niveau de dispersion des faisceaux. Un indicateur reflétant ce niveau de dispersion, comme la surface spécifique des fibres, pourrait intervenir dans l'estimation des propriétés mécaniques.

L'optimisation de la production de compounds passe encore par une meilleure compréhension des phénomènes de rupture des fibres cellulosiques. Dans ce sens, les perspectives seraient d'analyser la taille des fibres le long d'un profil d'extrusion. Cela renseignerait sur les éléments de vis qui affectent et/ou dispersent les fibres et le profil pourrait ainsi être optimisé. Il paraîtrait également intéressant d'étudier plus en détail l'influence du débit et du temps de séjour des fibres sur leur décohésion et sur leur fragmentation. En effet, il a été observé que la notion de temps était décisive. De plus, inspecter davantage de sources de fibres avec des tailles initiales, des compositions chimiques et des propriétés mécaniques distinctes permettrait en parallèle de mieux comprendre comment ces paramètres intrinsèques à la fibre influent sur son comportement à rupture. Un projet de recherche portant sur ce sujet vient d'ailleurs d'être lancé. Il vise à établir un modèle comportemental générique de la rupture de fibres végétales pendant l'extrusion bivis. Enfin, pour compléter ce travail, une meilleure compréhension du comportement rhéologique des composites en fonction de la flexibilité des fibres serait nécessaire. Le procédé d'injection classique qui casse aussi les fibres mériterait d'être davantage étudié ainsi que l'influence des dimensions des fibres sur la résilience des composites. .

# **Références Bibliographiques**

**Abu-Rous M., Ingolic E., Schuster K.C. (2006)**

Visualisation of the fibrillar and pore morphology of cellulosic fibres applying transmission electron microscopy  
*Cellulose*, **13**, 411-419

**Adusumalli R.B., Müller U., Weber H., Roeder T., Sixta H., Gindl W. (2006)**

Tensile Testing of Single Regenerated Cellulose Fibres  
*Macromolecular Symposia*, **244**, 83-88

**Adusumalli R.B., Reifferscheid M., Weber H., Roeder T., Sixta H., Gindl W. (2006)**

Mechanical Properties of Regenerated Cellulose Fibres for Composites  
*Macromolecular Symposia*, **244**, 119-125

**Agassant J.F., Avenas P., Sergent J.P., Vergnes B., Vincent M. (1996)**

La mise en forme des matières plastiques, 3<sup>ème</sup> édition  
*Lavoisier*, Paris

**Akin D.E., Foulk J., Dodd R.B., McAlister D.D. (2001)**

Enzyme-retting of flax and characterization of processed fibers  
*Journal of Biotechnology*, **89**, 193-203

**Alix S. (2009)**

Effets de traitements enzymatiques et chimiques sur les propriétés des fibres de lin. Application à l'élaboration de matériaux composites  
*Thèse de doctorat, Université de Rouen*

**Argon A.S. (1972)**

Fracture of composites  
Treatise on Materials Science and Technology (Ed. Herman H) Academic Press, New York, **1**, 79-114

**Aslan M., Chinga-Carrasco G., Sørensen B.F., Madsen B. (2011)**

Strength variability of single flax fibres  
*Journal of Materials Science*, **46**, 6344-6354

**Astruc M. (2001)**

Etude rhéo-optique de la morphologie de mélanges concentrés de polymères immiscibles et de polymères chargés en noir de carbone  
*Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris*

**Ausias G., Bourmaud A., Coroller G., Baley C. (2013)**

Study of the fibre morphology stability in polypropylene-flax composites  
*Polymer Degradation and Stability*, 1-9

**Aykol M., Isitman N.A., Firlar E., Kaynak C. (2008)**

Strength of Short Fiber Reinforced Polymers : Effect of Fiber Length Distribution

*Polymer Composites*, **29**, 644-648

**Bagster D.F., Tomi D. (1974)**

The stresses within a simple flow fields

*Chemical Engineering Science*, **29**, 1773-1783

**Baiardo M., Zini E., Scandola M. (2004)**

Flax fibre–polyester composites

*Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **35**, 703-710

**Baley C. (2002)**

Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase

*Composites Part A Applied Science and Manufacturing*, **33**, 939-948

**Baley C. (2003)**

Contribution à l'étude de matériaux composites à matrice organique renforcés par des fibres de lin

*Rapport HDR, Université de Bretagne Sud, Lorient*

**Baley C. (2004)**

Influence of kink bands on the tensile strength of flax fibers

*Journal of Materials Science*, **39**, 331-334

**Baley C., Morvan C., Grohens Y. (2005)**

Influence of the absorbed water on the tensile strength of flax fibers

*Macromolecular Symposia*, **222**, 195-201

**Batchelor G.K. (1971)**

The stress generated in a non-dilute suspension of elongated particles by pure straining motion

*Journal of Fluid Mechanics*, **46**, 813-829

**Baumgaertel M., Winter H.H.J. (1992)**

Inter-relation between continuous and discrete relaxations time spectra

*Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **44**, 15-36

**Beaugrand J., Berzin F. (2012)**

Lignocellulosic Fiber Reinforced Composites : Influence of Compounding Conditions on Defibrization and Mechanical Properties

*Journal of Applied Polymer Science*, 1-12

**Beckermann G. W., Pickering K. L. (2009)**

Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Micro-mechanics and strength prediction modelling

*Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **40**, 210-217



**Belgacem M.N., Gandini A. (2005)**

The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials  
*Composite Interfaces*, **12**, 41-75

**Bergeret A., Krawczak P. (2006)**

Liaison renfort/matrice – Modélisation de l'interface  
*Techniques de l'Ingénieur*, Référence AM5306–1, 1-8

**Bergfjord C., Karg S., Rast-Eicher A., Nosch M.L., Mannering U., Allaby R.G., Murphy B.M., Holst B. (2010)**

Comment on 30,000-year-old wild flax fibres  
*Science Magazine*, **328**, 1634

**Berthureau A., Dallies E. (2008)**

Fibres de verre de renforcement  
*Techniques de l'Ingénieur*, Référence AM5132, 1-19

**Berzin F., Vergnes B., Delamare L. (2001)**

Rheological behavior of controlled-rheology polypropylenes obtained by peroxide-promoted degradation during extrusion: Comparison between homopolymer and copolymer  
*Journal of Applied Polymer Science*, **80**, 1243-1252

**Bikard J., Menard P., Peuvrel-Disdier E., Budtova T. (2006)**

3D numerical study of the behaviour of a spherical particle suspended in a Newtonian fluid and submitted to a simple shear  
*Computational Materials Science*, **37**, 517-525

**Bledzki A.K., Gassan J. (1999)**

Composites reinforced with cellulose based fibres  
*Progress in Polymer Science*, **24**, 221-274

**Bonnet B. (2005)**

Comportement au choc de matériaux composites  
*Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris*

**Bos H.L., Donald A.M. (1999)**

In situ ESEM study of the deformation of elementary flax fibres  
*Journal of Materials Science*, **34**, 3029-3034

**Bos H.L., Van Den Oever M.J.A, Peters O.C.J.J. (2002)**

Tensile and compressive properties of flax fibres  
*Journal of Materials Science*, **37**, 1683-1692

**Bos H.L. (2004)**

The potential of flax fibres as reinforcement for composite materials  
*Thèse de doctorat, Université Technique d'Eindhoven*

**Bos H.L., Müssig J., Van den Oever M.J.A. (2006)**

Mechanical properties of short-flax-fibre reinforced compounds  
*Composites Part A Applied Science and Manufacturing*, **37**, 1591-1604

**Boudimbou I. (2011)**

Mécanismes élémentaires de dispersion de charges de silice dans une matrice élastomère  
*Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris*

**Boudimbou I., Roux C., Collin V., Peiti C., Navard P., Peuvrel-Disdier E. (2011)**

Ecoulement dans une géométrie plan-plan confinée : validité de la géométrie pour l'étude de fluides viscoélastiques et application à la dispersion du noir de carbone  
*Rhéologie*, **18**, 33-40

**Bourmaud A., Baley C. (2007)**

Investigations on the recycling of hemp and sisal fibre reinforced polypropylene composites  
*Polymer Degradation and Stability*, **92**, 1034-1045

**Bourmaud A., Morvan C. (2009)**

Apport de la nanoindentation pour la caractérisation mécanique de fibres végétales  
Nanoindentation contribution to mechanical characterization of vegetal fibers  
*Journées Nationales sur les Composites (JNC)*, Toulouse

**Bourmaud A., Baley C. (2010)**

Effects of thermo mechanical processing on the mechanical properties of biocomposite flax fibers evaluated by nanoindentation  
*Polymer Degradation and Stability*, **95**, 1488-1494

**Bourmaud A., Morvan C., Bouali A., Placet V., Perré P., Baley C. (2013)**

Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers  
*Industrial Crops and Products*, **44**, 343-351

**Bousmina M., Ait-Kadi A., Faisant JB. (1999)**

Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data  
*Journal of Rheology*, **43**, 415-33

**Bowyer W.H., Bader H.G. (1972)**

On the reinforcement of thermoplastics by imperfectly aligned discontinuous fibres  
*Journal of Materials Science*, **7**, 1315-1321

**Brown Jr R.M., Montezinos D. (1976)**

Cellulose microfibrils: visualization of biosynthetic and orienting complexes in association with the plasma membrane  
*Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, **73**, 143-147

**Carillo F., Colom X., Sunol J.J., Saurina J. (2004)**

Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres

*European Polymer Journal*, **40**, 2229-2234

**Carrot C., Guillet J. (1997)**

From dynamic moduli to molecular weight distribution: a study of various polydisperse linear polymers

*Journal of Rheology*, **41**, 1203-1221

**Carrot C., Guillet J. (1999)**

Viscoélasticité linéaire des polymères fondues

*Techniques de l'Ingénieur*, Référence AM3620, 1-19

**Carrot C., Revenu P., Guillet J. (1996)**

Rheological Behavior of Degraded Polypropylene Melts: From MWD to Dynamic Moduli

*Journal of Applied Polymer Science*, **61**, 1887-1897

**Charlet K., Baley C., Morvan C., Jernot J.P., Gomina M. and Breard J. (2007)**

Characteristics of Hermès flax fibers as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites

*Composites Part A*, **38**, 1912-1921

**Charlet K. (2008)**

Contribution à l'étude de composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin: relation entre la microstructure de la fibre et ses propriétés

*Thèse de doctorat, Université de Caen*

**Charlet K., Jernot J.P., Gomina M., Bréard J., Morvan C., Baley C. (2009)**

Influence of an Agatha flax fibre location in a stem on its mechanical, chemical and morphological properties

*Science and Technology*, **69**, 1399-1403

**Charlet K., Jernot J.-P., Breard J., Gomina M. (2010)**

Scattering of morphological and mechanical properties of flax fibres

*Industrial Crops and Products*, **32**, 220-224

**Chaudemanche C., Navard P. (2010)**

Swelling and dissolution mechanisms of regenerated Lyocell cellulose fibers

*Cellulose*, **18**, 1-15

**Chevalier B. (2009)**

Etat des lieux des performances des procédés d'extraction des fibres végétales

*FRD (Fibres Recherche Développement)*, Troyes

**Ciovica S., Vlaic M., Stanciu C., Chiuaru R., Asandei N. (1990)**

Some aspects concerning viscose fibers dyeing uniformity I. Staple viscose dyeing uniformity  
*Cellulose Chemistry and Technology*, **24**, 251-261

**Collin V. (2004)**

Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans les élastomères  
*Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris*

**Cousins S.K., Brown Jr R.M. (1995)**

Cellulose I microfibril assembly: computational molecular mechanics energy analysis favours bonding by Van de Waals forces as the initial step in crystallization  
*Polymer*, **36**, 3885-3888

**Cousins S.K., Brown Jr R.M. (1997)**

X-ray diffraction and ultrastructural analyses of dye-altered celluloses support Van der Waals forces as the initial step in cellulose crystallization  
*Polymer*, **38**, 897-902

**Cox H.L. (1952)**

The elasticity and strength of paper and other fibrous materials  
*British Journal of Applied Physics*, **3**, 72-79

**Crawshaw J., Cameron R.E. (2000)**

A small angle X-ray scattering study of pore structure in Tencel® cellulose fibres and the effects of physical treatments  
*Polymer*, **41**, 4691-4698

**Curtis P.T., Bader M.G., Bailey J.E. (1978)**

The stiffness and strength of a polyamide thermoplastic reinforced with glass and carbon fibres  
*Journal of Materials Science*, **13**, 377-390

**Da Silva N. (2008)**

Etat de la connaissance scientifique sur les fibres végétales  
*FRD (Fibres Recherche Développement)*, Troyes

**Dai D., Fan M. (2011)**

Investigation of the dislocation of natural fibres by Fourier-transform infrared spectroscopy  
*Vibrational Spectroscopy*, **55**, 300-306

**Davies G.C., Bruce D.M. (1998)**

Effect of environmental relative humidity and damage on the tensile properties of flax and nettle fibres  
*Textile Research Journal*, **68**, 623-629

**Desse M. (2008)**

From a swollen granule to a suspension: shear flow behaviour of a physical modified starch  
*Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris*

**Destaing F., Jernot J.P., Breard J., Jouannot-Chesnay P., Gomina M. (2011)**

Influence of a thermal treatment on mechanical properties of flax fibres Proceedings Polymer Processing Society annual meeting, **27**, 1-6, Marrakech

**Destaing F. (2012)**

Contribution à l'étude du comportement mécanique de matériaux composites biosourcés lin/PA11 élaborés  
*Thèse de doctorat, Université de Caen*

**DeTeresa S.J. (1993)**

On the elastic buckling of rod-shaped particles in sheared suspensions  
*Journal of Colloid and Interfacial Science*, **159**, 400-404

**Dikobe D.G., Luyt A.S. (2006)**

Effect of Filler Content and Size on the Properties of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer – Wood Fiber Composites  
*Journal of Applied Polymer Science*, **103**, 3645-3654

**Doi M., Edwards S.F. (1978)**

Dynamics of rod-like macromolecules in concentrated solution. Part 2  
*Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, **74**, 918-932

**Domenech T. (2012)**

Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu  
*Thèse de doctorat, Mines ParisTech*

**Durin A. (2012)**

Modélisation du mélange de polymères chargés et de la casse de fibres rigides en extrusion baxis  
*Thèse de doctorat, Mines ParisTech*

**Duval C. (2004)**

Polypropylènes (PP)  
*Techniques de l'Ingénieur, Référence AM3320*, 1-16

**Eichhorn S.J., Hughes M., Snell R., Mott L. (2000)**

Strain induced shifts in the Raman spectra of natural cellulose fibers  
*Journal of Materials Science Letters*, **19**, 721-723

**Eichhorn, S. J., & Young, R. J. (2003)**

Deformation micromechanics of natural cellulose fibre  
*Composites Science and Technology*, **63**, 1225–1230

**Emons A.M.C. (1989)**

Helicoidal microfibril deposition in a tip-growing cell and microtubule alignment during tip morphogenesis: a dry-cleaving and freeze-substitution study  
*Canadian Journal of Botany*, **67**, 2401-2408

**Ernst B., Navard P. (1989)**

Band textures in mesomorphic (hydroxypropyl) cellulose solutions  
*Macromolecules*, **22**, 1419

**Felix J.M., Gatenholm P. (1991)**

The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene  
*Journal of Applied Polymer Science*, **42**, 609-620

**Ferry J.D. (1980)**

Viscoelastic properties of polymers, 3<sup>ème</sup> édition  
*John Wiley & Sons*

**Fink H.P., Weigel P., Purz H., Ganster J. (2001)**

Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions  
*Progress in Polymer Science*, **26**, 1473-1524

**Fisa B. (1985)**

Mechanical degradation of glass fibers during compounding with polypropylene  
*Polymer Composites*, **6**, 232-341

**Forgacs O.L., Mason S.G. (1959)**

Particle motions in sheared suspensions: IX. Spin and deformation of threadlike particles  
*Journal of Colloid Science*, **14**, 457-472

**Forgacs O.L., Mason S.G. (1959)**

Particle motions in sheared suspensions: X. Orbits of flexible threadlike particles  
*Journal of Colloid Science*, **14**, 473-491

**Fu S., Lauke, B. (1996)**

Effects of fiber length and fiber orientation  
*Composites Science and Technology*, **56**, 1179-1190

**Garkhail S.K. (2001)**

Composites based on natural fibres and thermoplastic matrices  
*Thèse de doctorat, Queen Mary College, University of London*

**Garkhail S.K., Heijenrath R.W.H., Peijs T. (2000)**

Mechanical Properties of Natural-Fibre-Mat- Reinforced Thermoplastics based on Flax Fibres and Polypropylene

*Applied Composite Materials*, **7**, 351-372

**Goodrich J.E., Porter R.S. (1967)**

A rheological interpretation of torque-rheometer data

*Polymer Engineering & Science*, **7**, 45-51

**Gupta V.B., Mittal R.K., Sharma P.K., Mennig G., and Wolters J. (1989)**

Some studies on glass fiber-reinforced polypropylene. Part I: Reduction in fiber length during processing

*Polymer Composites*, **10**, 8-15

**Hänninen T., Thygesen A., Mehmood S., Madsen B., Hughes M. (2012)**

Mechanical processing of bast fibres: The occurrence of damage and its effect on fibre structure

*Industrial Crops and Products*, **39**, 7-11

**Hearle J.W.S. (1958)**

A fringed fibril theory of structure in crystalline polymers

*Journal of Polymer Science*, **28**, 1542-6238

**Höhnelt F.v. (1884)**

Über den einfluss des rindendruckes auf die beschaffenheit der bastfasern der dicotylen

*Jahrbücher für Wissenschaftlichen Botanik*, **15**, 313-326

**Hon D.N.S. (1994)**

Cellulose: a random walk along its historical path

*Cellulose*, **1**, 1-25

**Hornsby P.R., Hinrichsen E., Tarverdi K. (1997)**

Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibres. Part II Analysis of composite microstructure and mechanical properties

*Journal of Materials Science*, **32**, 1009-1015

**Hughes M., Sebe G., Hague J., Hill C., Spear M., Mott L. (2000)**

An investigation into the effects of micro-compressive defects on interphase behaviour in hemp-epoxy composites using half-fringe photoelasticity

*Composite Interfaces*, **7**, 13-29

**Hughes M. (2012)**

Defects in natural fibres : their origin, characteristics and implications for natural fibre-reinforced composites

*Journal of Materials Science*, **47**, 599-609

**Iannace S, Ali R, Nicolais L. (2001)**

Effect of processing conditions on dimensions of sisal fibers in thermoplastic biodegradable composites

*Journal of Applied Polymer Science*, **79**, 1084-1091

**Inceoglu F., Ville J., Ghamri N., Pradel J.L., Durin A., Valette R., Vergnes B. (2011)**

Correlations between processing conditions and fiber breakage during compounding of glass fiber-reinforced polyamide

*Polymer composites*, **32**, 1842-1850

**Jauneau P.A., Bert F., Rihouey C., Morvan C. (1997)**

Les traitements biologiques du lin

*Biofutur*, **167**, 34-37

**Jeffery G.B. (1922)**

The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid

Proceedings of the royal society of London. Series A: Containing papers of a mathematical and physical characterization, **102**, 167-179

**Jianchin Z., Meiwu S., Zhu H., Kan L. (1999)**

Study of the skin-core structure of lyocell staple fibers

*Chemical Fibers International*, **49**, 496-500

**Jiang B., Liu C., Zhang C., Wang B., Wang Z. (2007)**

The effect of non-symmetric distribution of fiber orientation and aspect ratio on elastic properties of composites

*Composites Part B: Engineering*, **38**, 24-34

**Joseph P.V., Joseph K., Thomas S. (1999)**

Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal- fiber-reinforced polypropylene composites

*Composites Science and Technology*, **59**, 1625-1640

**Joseph P.V., Mathew G. Joseph K. Thomas S., Pradeep P. (2003)**

Mechanical properties of short sisal fiber-reinforced polypropylene composites: Comparison of experimental data with theoretical predictions

*Journal of Applied Polymer Science*, **88**, 602-611

**Kalia S., Kaith B.S., Kaur I. (2009)**

Pretreatments of naturel fibers and their application as reinforcing material in polymer composites – A review

*Polymer Engineering & Science*, **49**, 1253-1272

**Kelly A. et Tyson W.R. (1965)**

Tensile properties of fibre reinforced metals: copper/tungsten and copper/molybdenum

*Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **13**, 329-350



**Keshtkar M., Heuzey M.C, Carreau P.J. (2009)**

Rheological behavior of filled model suspensions : Effect of fiber flexibility

*Journal of Rheology*, **53**, 631-650

**Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W. (1998)**

Comprehensive Cellulose Chemistry Volume 1. Fundamentals and Analytical Methods

Wiley-VCH, Weinheim

**Krassig H., Kitchen W. (1961)**

Factors influencing tensile properties of cellulose fibers

*Journal of Polymer Science*, **51**, 123-172

**Krässig H.A. (1993)**

Cellulose - Structure, Accessibility and Reactivity. Polymer Monographs Volume 11

Edition Huglin, M.B.Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam

**Lamy B., Baley C. (2000)**

Stiffness prediction of flax fibers-epoxy composite materials

*Journal of Materials Science letters*, **19**, 979

**Le Duc A., Vergnes B., Budtova T. (2011)**

Polypropylene/natural fibres composites: Analysis of fibre dimensions after compounding and observations of fibre rupture by rheo-optics

*Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **42**, 1727-1737

**Le Duigou A., Pillin I., Bourmaud A. (2008)**

Etude de la recyclabilité d'un biocomposite PLLA/Lin

*Revue des composites et des matériaux avancés*, **18**, 233-238

**Le Duigou A., Davies P., Baley C. (2010)**

Macroscopic analysis of interfacial properties of flax/PLLA biocomposites

*Composites Science and Technology*, **70**, 1612-1620

**Le Marrec P.E. (2011)**

Modélisation du mélangeage à l'état fondu de biocomposites PLA/fibres de cellulose

*Thèse de doctorat, École des Mines d'Alès*

**Le Moigne N., van den Oever M., Budtova T. (2011)**

A statistical analysis of fibre size and shape distribution after compounding in composites reinforced by natural fibres

*Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **42**, 1542-1550

**Le Moigne N., van den Oever M., Budtova T. (2013)**

Dynamic and capillary shear rheology of natural fiber-reinforced composites

*Polymer Engineering & Science*, **53**

**Lenz J., Schurz J., Wrentschur E. (1993)**

Properties and structure of solvent-spun and viscose-type fibres in the swollen state

*Colloid Polymer Science*, **271**, 460-468

**Lerouxel O., Cavalier D.M., Liepman A.H, Keegstra K. (2006)**

Biosynthesis of plant cell wall polysaccharides – a complex process

*Current Opinion in Plant Biology*, **9**, 1-10

**Lertwimolnun W., Vergnes B. (2005)**

Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix.

*Polymer*, **46**, 3462-3471

**Lertwimolnun W. (2006)**

Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion baxis

*Thèse de doctorat, École des Mines de Paris*

**Li X., Tabil L.G., Panigrahi S. (2007)**

Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review

*Journal of Polymers and the Environment*, **15**, 25-33

**Lu J.Z., Monlezum C.J., Wu Q., Cao Q.V. (2007)**

Fitting Weibull and lognormal distributions to wood fiber length

*Wood Fiber Science*, **39**, 82-94

**Maier C., Calafut T. (1998)**

Polypropylene: the definitive user's guide and databook

*William Andrew Publishing*

**Mano B., Araújo J.R., Spinacé M.A.S., De Paoli M.A. (2010)**

Polyolefin composites with curaua fibres: Effect of the processing conditions on mechanical properties, morphology and fibres dimensions

*Composites Science and Technology*, **70**, 29-35

**Mahrholz T., Riedel U. (2009)**

Determination of the fibre volume content in natural fibre-reinforced composites by ultimate analysis

*Journal of Materials Science*, **44**, 4379-4382

**Meijer W.J.M., Vertregt N., Rutgers B., van de Waart M. (1995)**

The pectin content as a measure of the retting and rettability of flax

*Industrial Crops Products*, **4**, 273-284

**Meirhaeghe C. (2011)**

Evaluation de la disponibilité et de l'accessibilité de fibres végétales à usages matériaux en France

*Rapport Ademe/FRD (Fibres Recherche Développement)*, Troyes

**Morvan C., Andème-Onzighi C., Girault R., Himmelsbach D.S., Driouich A., Akin D.E. (2003)**

Building flax fibres: more than one brick in the walls

*Plant Physiology and Biochemistry*, **41**, 935-944

**Mueller S.C., Brown Jr R.M. (1980)**

Evidence for an intramembrane component associated with a cellulose microfibril synthesizing complex in higher plants

*Journal of Cell Biology*, **84**, 315-326

**Mukherjee P.S., Satyanarayana K.G. (1984)**

Structure and properties of some vegetable fibres Part I

*Journal of Materials Science*, **19**, 3925-3934

**Mukherjee P.S., Satyanarayana K.G. (1986)**

An empirical evaluation of structure property relationships in natural fibres and their fracture behaviour

*Journal of Materials Science*, **21**, 4162-4168

**Näslund P., Vuong R., Chanzy H., Jésior J.C. (1988)**

Diffraction Contrast Transmission Electron Microscopy on Flax Fiber Ultrathin Cross Sections

*Textile Research Journal*, **58**, 414-417

**Nechwatal A., Mieck K., Reussmann T. (2003)**

Developments in the characterization of natural fibre properties and in the use of natural fibres for composites

*Composites Science and Technology*, **63**, 1273-1279

**Nilsson T., Gustafsson P.J. (2007)**

Influence of dislocations and plasticity on the tensile behaviour of flax and hemp fibres

*Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **38**, 1722-1728

**Nishino T., Takano K., Nakamae K. (1995)**

Elastic modulus of the crystalline regions of cellulose polymorphs

*Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, **33**, 1647-1651

**nova Institute (2007, 2008, 2010, 2011)**

**Nyholm K., Ander P., Bardage S., Daniel G. (2001)**

Dislocations in pulp fibres – their origin, characteristics and importance – a review

*Nordic Pulp & Paper Research Journal*, **16**, 376-384

**Nyström B. (2007)**

Natural Fiber Composites

Thèse de doctorat, Université Technologique de Lulea

**Oksman K., Mathew A.P., Lanström R., Nyström B., Joseph K. (2009)**

The influence on fibre breakage and mechanical properties of natural fibre reinforced polypropylene

*Composites Science and Technology*, **69**, 1847-1853

**Okubayashi S., Griesser U., Bechtold T. (2004)**

A kinetic study of moisture sorption and desorption on lyocell fibers

*Carbohydrate Polymers*, **58**, 293-299

**Park S., Venditti R.A., Jameel H., Pawlak J.J. (2006)**

Changes in pore size distribution during the drying of cellulose fibres as measured by differential scanning calorimetry

*Carbohydrate Polymers*, **66**, 97-103

**Pasila A. (2004)**

The dry-line method in bast fibre production

Department of Agricultural Engineering and Household Technology. University of Helsinki

**Peirce F.T. (1929)**

A two-phase theory of the absorption of water vapor by cotton cellulose

*Journal of Textile Institute*, **20**, 133-150

**Pigott M.R. (1980)**

Load bearing fibres composites

*Pergamon Press*, Oxford

**Quijano-Solis C., Yan N., Zhang S.Y. (2009)**

Effect of mixing conditions and initial fiber morphology on fiber dimensions after processing,

*Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **40**, 351-358

**Riti J.B., Navard P. (1994)**

Constant stress and constant shear rate optical rheometry

*Synth. Polym.J.*, **(2-3)**, 1-22

**Roux C. (2008)**

Caractérisation in-situ des mécanismes de dispersion de la silice dans une matrice élastomère soumise à un cisaillement

*Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris*

**Salmen N.L. (1982)**

Temperature and Water Induced Softening Behaviour Comportement du bois sous l'action mixte

*Trans. Techn. Sec.*, **5**, 45-50

**Saxena I.M., Brown Jr R.M. (2005)**

Cellulose biosynthesis: Current views and evolving concepts

*Annal of Botany*, **96**, 9-21

**Schultz G.V., Marx M. (1958)**

Molekulargewichtsverteilungen von nativen faser- und holzcellulosen

*Journal of Polymer Science*, **30**, 119-130

**Schuster K.C., Aldred P., Villa M., Baron M., Loidl R., Biganska O., Patlazhan S., Navard P., Réf H., Jericha E. (2003)**

Characterising the emerging lyocell fibers structures by ultra small angle neutron scattering (USANS)

*Lenzinger Berichte*, **82**, 107-117

**Seyvet O. (1999)**

Etude rh  o-optique de l'impr  gnation et de la dispersion d'agglomérats de silice en suspension dans des polymers

*Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris*

**Shimizu Y., Arai S., Itoyama T., Kawamoto H. (1997)**

Experimental analysis of the kneading disk region in a co-rotating twin screw extruder: Part 2. glass-fiber degradation during compounding

*Advances in Polymer Technology*, **16**, 25-32

**Shon K., White J.L. (1999)**

A comparative study of fiber breakage in compounding glass fiber-reinforced plastics in a buss kneader, modular co-rotating and counter-rotating twin screw extruders

*Polymer Engineering & Science*, **39**, 1757-1768

**Snijder M.H.B., Bos H.L. (2000)**

Reinforcement of polypropylene by annual plant fibers: optimisation of the coupling agent efficiency

*Composites Interfaces*, **7**, 69-75

**Shon K., Liu, D., White, J.L. (2005)**

Experimental studies and modeling of development of dispersion and fiber damage in continuous compounding

*International Polymer Processing*, **20**, 322-331

**Sobczak L., Lang R.W., Haider A. (2012)**

Polypropylene composites with natural fibers and wood – General mechanical property profiles

*Composites Science and Technology*, **72**, 550-557

**Stamboulis A., Baillie C.A., Peijs T. (2001)**

Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers

*Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **32**, 1105-1115

**Stuart T., Liu Q., Hughes M., McCall R.D., Sharma H.S.S., Norton A. (2006)**

Structural biocomposites from flax – part I: effect of bio-technical fibre modification on composite properties

*Composites Part A*, **37**, 393-404

**Switzer L.H., Klingenberg D. J. (2003)**

Rheology of sheared flexible fiber suspensions via fiber-level

*Journal of Rheology*, **47**, 759-778

**Terenzi A., Kenny J.M., Barbosa S.E. (2007)**

Natural fiber suspensions in thermoplastic polymers. I. Analysis of fiber damage during processing

*Journal of Applied Polymer Science*, **103**, 2501-2506

**Thomason J.L. (2002)**

Interfacial strength in thermoplastic composites - at last an industry friendly measurement method?

*Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **33**, 1283-1288

**Thomason J.L., Wug M. A., Schipper G., Krikort H. G. L. T. (1996)**

Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene : Part 3. Strength and strain at failure

*Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **27**, 1075-1084

**Thuault A. (2011)**

Approche multi-échelle de la structure et du comportement mécanique de la fibre de lin

*Thèse de doctorat, Université de Caen*

**Thygesen L.G. (2007)**

Quantification of dislocations in hemp fibers using acid hydrolysis and fiber segment length distributions

*Journal of Materials Science*, **43**, 1311-1317

**Thygesen L.G., Asgharipour M.R. (2008)**

The effects of growth and storage conditions on dislocations in hemp fibres

*Journal of Materials Science*, **43**, 3670-3673

**Thygesen L.G., Eder M., Burgert I. (2006)**

Dislocations in single hemp fibres—investigations into the relationship of structural distortions and tensile properties at the cell wall level

*Journal of Materials Science*, **42**, 558-564

**Thygesen L.G., Gierlinger N. (2013)**

The molecular structure within dislocations in Cannabis sativa fibres studied by polarised Raman microspectroscopy

*Journal of structural biology*, (April), 1-7

**Thygesen L.G., Hoffmeyer P. (2005)**

Image analysis for the quantification of dislocations in hemp fibres

*Industrial Crops and Products*, **21**, 173-184

**Thygesen L.G., Bilde-Sørensen J.B., Hoffmeyer P. (2006)**

Visualisation of dislocations in hemp fibres: A comparison between scanning electron microscopy (SEM) and polarized light microscopy (PLM)

*Industrial Crops and Products*, **24**, 181-185

**Thygesen L.G., Hidayat B.J., Johansen K.S., Felby C. (2011)**

Role of supramolecular cellulose structures in enzymatic hydrolysis of plant cell walls

*Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, **38**, 975-983

**Tsakalos V. (1995)**

Mécanismes d'établissement des morphologies dans les mélanges polymères en cisaillement simple- Relation avec le comportement rhéologique

*Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris*

**Twite-kabamba E., Mechraoui A., Rodrigue D. (2009)**

Rheological Properties of Polypropylene / Hemp Fiber Composites

*Polymer Composites*, **30**, 1401-1407

**Vallejos M.E., Espinach F.X., Julián F., Torres L., Vilaseca F., Mutjé P. (2012)**

Micromechanics of hemp strands in polypropylene composites

*Composites Science and Technology*, **72**, 1209-1213

**Van Den Oever M.J.A., Bos H.L (1998)**

Critical fibre length and apparent interfacial shear strength of single flax fibre polypropylene composites

*Advanced Composites Letters*, **7**, 81

**Van der Zwaag S. (1989)**

The concept of filament strength and the Weibull

*Journal of Testing and Evaluation*, **17**, 292-298

**Van Krevelen D.W. (2009)**

Properties of Polymers, Their Estimation and Correlation with Chemical Structure, 2<sup>ème</sup> edition

*Elsevier, New York*

**Vergnes B., Della Valle G., Delamare L. (1998)**

A Global Computer Software for Polymer Flows in Corotating Twin Screw Extruders

*Polymer Engineering and Science*, **38**, 1781-1792

**Vergnes B., Chapet M. (2001)**

Procédés d'extrusion baxis

*Techniques de l'Ingénieur, Référence AM3653*, 1-23

**Vervoort S. (2006)**

Comportement d'hydrogels gonflés de solutions de polymères sous action mécanique

*Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris*

**Von Turkovich R., Erwin L. (1983)**

Fiber Fracture In Reinforced Thermoplastic

*Processing Polymer Engineering and Science*, **23**, 743-749

**Wang H.M., Wang X. (2005)**

Surface morphologies and internal fine structures of bast fibers

*Fibers and Polymers*, **6**, 6-12

**Zaragoci J.F. (2007)**

Modélisation du comportement d'une particule solide placée dans une matrice newtonienne ou viscoélastique au cours d'un écoulement de cisaillement simple

*Rapport de stage, Ecole des Mines de Paris*

**Remarque sur la reproduction de figures publiées :**

Dans le Chapitre I, les Figures I.6, I.12, I.14, I.15, I.16, I.17, I.18, I.19, I.20, I.21, I.22, I.25, I.28, I.29, I.32, I.34, I.35, I.36, I.37, I.38, I.39, I.40, I.42, I.43, I.44, I.45, I.46, I.47, I.48, I.49, I.50, I.51, I.52, I.53, I.54, I.55, I.57, ainsi que le Tableau I.1 ont été reproduits avec l'autorisation des différents éditeurs concernés (Elsevier, John Wiley and Sons, Springer).





# Annexes

## **ANNEXE 1**

### **Dimensions finales des fibres après compoundage et Energie mécanique spécifique subie par les fibres**

Remarques préalables :

- Pour le mélangeur interne : les valeurs d'énergie mécanique spécifique indiquées correspondent aux phases 2 et 3 du protocole indiqué sur la Figure IV.1 (p129).
- Pour l'extrusion bivis : les valeurs d'énergie mécanique spécifique indiquées correspondent à celles estimées par le biais du logiciel Ludovic<sup>®</sup> (spécifiques aux fibres, cf Annexe 3).

**Tableau 1.** Composites avec les fibres Tencel® : longueurs caractéristiques et énergie mécanique spécifique subie par les fibres (diamètre constant autour de 10  $\mu\text{m}$ ) (C.V = coefficient de variation)

%	Mélangeur interne	$L_n (\mu\text{m})$	C.V (%)	$L_w (\mu\text{m})$	$L_{max} (\mu\text{m})$	EMS (kWh/t)
5%	T(2)-5/150/5	164	39	189	380	238
20%	T(2)-20/100/2	257	93	476	1878	225
	T(2)-20/150/2	286	125	730	1853	246
	T(2)-20/100/5	196	120	474	1812	316
	T(2)-20/150/5	262	77	417	1859	383
	T(2)-20/50/10	159	42	187	393	282
	T(2)-20/100/10	154	33	177	391	446
	T(2)-20/150/10	144	32	159	274	622
40%	T(2)-40/100/2	265	93	613	1794	335
	T(2)-40/150/2	202	42	452	1582	385
	T(2)-40/100/5	171	26	245	606	442
	T(2)-40/150/5	279	44	463	1663	522
5%	T(0,4)-5/150/5	140	39	204	753	246
20%	T(0,4)-20/100/2	221	89	342	898	187
	T(0,4)-20/100/5	214	43	281	958	281
	T(0,4)-20/150/5	138	15	167	576	423
	T(0,4)-20/200/5	112	10	132	278	449
	T(0,4)-20/150/10	142	9	168	355	657
40%	T(0,4)-40/100/2	162	25	194	765	289
	T(0,4)-40/100/5	-	-	-	-	434
	T(0,4)-40/150/5	117	8	131	286	543
	T(0,4)-40/150/10	107	8	142	688	740

%	Extrudeuse	$L_n (\mu m)$	C.V (%)	$L_w (\mu m)$	$L_{max} (\mu m)$	EMS (kWh/t)
20%	T(0,4)-20/200/2,5	344	68	509	1127	145
	T(0,4)-20/300/2,5	328	80	536	1329	220
	T(0,4)-20/400/2,5	355	74	548	1322	288
33%	T(0,4)-33/200/1,5	345	97	664	3040	447
	T(0,4)-33/300/1,5	416	75	650	1510	639
	T(0,4)-33/400/1,5	332	74	511	1373	797

**Tableau 2.** Composites avec les fibres de lin : longueurs caractéristiques et énergie mécanique spécifique subie par les fibres (C.V = coefficient de variation)

%	Mélangeur interne	$L_n$ ( $\mu m$ )	C.V (%)	$L_w$ ( $\mu m$ )	$L_{max}$ ( $\mu m$ )	EMS (kWh/t)
5%	L(2)-5/150/5	221	63	310	1055	251
20%	L(2)-20/100/2	244	85	419	1753	171
	L(2)-20/150/2	234	50	291	761	226
	L(2)-20/150/5	153	76	240	774	380
	L(2)-20/50/10	160	46	193	423	237
40%	L(2)-40/100/5	159	67	233	756	276
	L(2)-40/150/5	156	47	191	503	426
20%	L(0,5)-20/100/2	378	42	444	806	169
	L(0,5)-20/100/5	350	47	427	719	212
	L(0,5)-20/150/10	289	52	368	809	515
40%	L(0,5)-40/100/5	311	54	402	659	226

%	Extrudeuse	$L_n$ ( $\mu m$ )	C.V (%)	$L_w$ ( $\mu m$ )	$L_{max}$ ( $\mu m$ )	EMS (kWh/t)
20%	L(0,5)-20/200/7,5	464	35	520	1702	56
	L(0,5)-20/350/7,5	424	26	461	685	96
	L(0,5)-20/500/7,5	434	29	471	959	130
40%	L(0,5)-40/250/5	417	33	462	1015	168
	L(0,5)-40/350/5	430	26	459	961	220
	L(0,5)-40/450/5	431	29	466	1040	266

**Tableau 3.** Composites avec les fibres de lin : diamètres caractéristiques et énergie mécanique spécifique subie par les fibres (C.V = coefficient de variation)

%	Mélangeur interne	$D_n$ ( $\mu m$ )	C.V (%)	$D_w$ ( $\mu m$ )	$D_{max}$ ( $\mu m$ )	EMS (kWh/t)
5%	L(2)-5/150/5	21	52	26	150	251
20%	L(2)-20/100/2	21	76	33	143	171
	L(2)-20/150/2	16	38	18	45	226
	L(2)-20/150/5	15	87	26	121	380
	L(2)-20/50/10	19	32	21	51	237
40%	L(2)-40/100/5	16	67	18	119	276
	L(2)-40/150/5	19	37	21	55	426
20%	L(0,5)-20/100/2	37	88	66	151	169
	L(0,5)-20/100/5	30	87	52	150	212
	L(0,5)-20/150/10	28	64	39	135	515
40%	L(0,5)-40/100/5	37	103	75	202	226

%	Extrudeuse	$D_n$ ( $\mu m$ )	C.V (%)	$D_w$ ( $\mu m$ )	$D_{max}$ ( $\mu m$ )	EMS (kWh/t)
20%	L(0,5)-20/200/7,5	31	84	52	158	56
	L(0,5)-20/350/7,5	35	77	56	137	96
	L(0,5)-20/500/7,5	37	89	65	202	130
40%	L(0,5)-40/250/5	24	33	26	56	168
	L(0,5)-40/350/5	31	55	40	111	220
	L(0,5)-40/450/5	29	48	35	88	266

**Tableau 4.** Composites avec les fibres de lin : rapports de forme caractéristiques et énergie mécanique spécifique subie par les fibres (C.V = coefficient de variation)

%	Mélangeur interne	$(L/D)_n$	C.V (%)	$(L/D)_w$	$(L/D)_{max}$	EMS (kWh/t)
5%	L(2)-5/150/5	12	58	15	33	251
20%	L(2)-20/100/2	13	69	18	62	171
	L(2)-20/150/2	16	62	22	79	226
	L(2)-20/150/5	11	71	16	55	380
	L(2)-20/50/10	9	44	10	22	237
40%	L(2)-40/100/5	10	59	14	46	276
	L(2)-40/150/5	8	50	10	27	426
20%	L(0,5)-20/100/2	15	65	22	52	169
	L(0,5)-20/100/5	15	60	20	54	212
	L(0,5)-20/150/10	11	45	13	27	515
40%	L(0,5)-40/100/5	11	55	14	33	226
%	Extrudeuse	$(L/D)_n$	C.V (%)	$(L/D)_w$	$(L/D)_{max}$	EMS (kWh/t)
20%	L(0,5)-20/200/7,5	23	74	34	128	56
	L(0,5)-20/350/7,5	19	63	25	49	96
	L(0,5)-20/500/7,5	19	68	27	82	130
40%	L(0,5)-40/250/5	19	47	23	47	168
	L(0,5)-40/350/5	17	53	22	51	220
	L(0,5)-40/450/5	18	50	22	49	266



**Tableau 5.** Composites avec les fibres de lin : longueurs, diamètres et rapports de forme moyens en nombre ; et énergie mécanique spécifique subie par les fibres

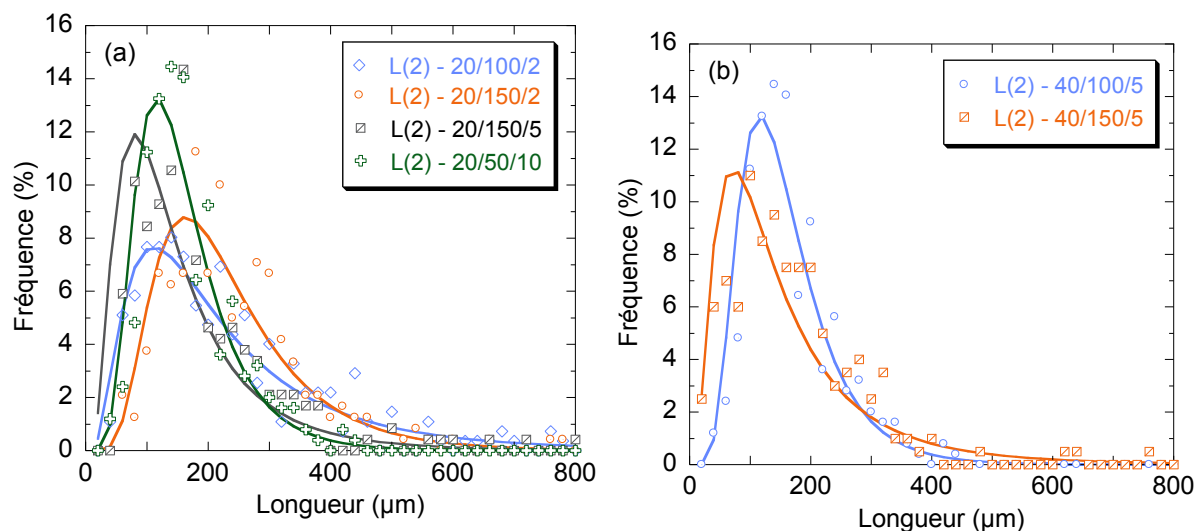
%	Mélangeur interne	$L_n$ ( $\mu m$ )	$D_n$ ( $\mu m$ )	$(L/D)_n$	EMS (kWh/t)
5%	L(2)-5/150/5	221	21	12	251
20%	L(2)-20/100/2	244	21	13	171
	L(2)-20/150/2	234	16	16	226
	L(2)-20/150/5	153	15	11	380
	L(2)-20/50/10	160	19	9	237
40%	L(2)-40/100/5	159	16	10	276
	L(2)-40/150/5	156	19	8	426
20%	L(0,5)-20/100/2	378	37	15	169
	L(0,5)-20/100/5	350	30	15	212
	L(0,5)-20/150/10	289	30	11	515
40%	L(0,5)-40/100/5	311	37	11	226
%	Extrudeuse	$L_n$ ( $\mu m$ )	$D_n$ ( $\mu m$ )	$(L/D)_n$	EMS (kWh/t)
20%	L(0,5)-20/200/7,5	464	31	23	56
	L(0,5)-20/350/7,5	424	37	18	96
	L(0,5)-20/500/7,5	434	37	19	130
40%	L(0,5)-40/250/5	417	24	19	168
	L(0,5)-40/350/5	430	31	17	220
	L(0,5)-40/450/5	431	29	18	266

**Tableau 6.** Composites avec les fibres de verre 3,4 mm : longueurs caractéristiques et énergie mécanique spécifique subie par les fibres (C.V = coefficient de variation)

%	Mélangeur interne	$L_n (\mu m)$	C.V (%)	$L_w (\mu m)$	$L_{max} (\mu m)$	EMS (kWh/t)
5%	V(3,4)-5/100/5	499	45	695	1499	173
20%	V(3,4)-20/100/5	469	52	593	1001	211
	V(3,4)-20/150/5	524	44	623	1085	266
	V(3,4)-20/50/10	421	66	603	1306	230
40%	V(3,4)-40/100/5	406	37	461	908	178
	V(3,4)-40/150/5	327	53	418	730	214

## ANNEXE 2

**Description par une loi log-normale des distributions de longueurs et de rapports de forme des fibres de lin dans les composites**



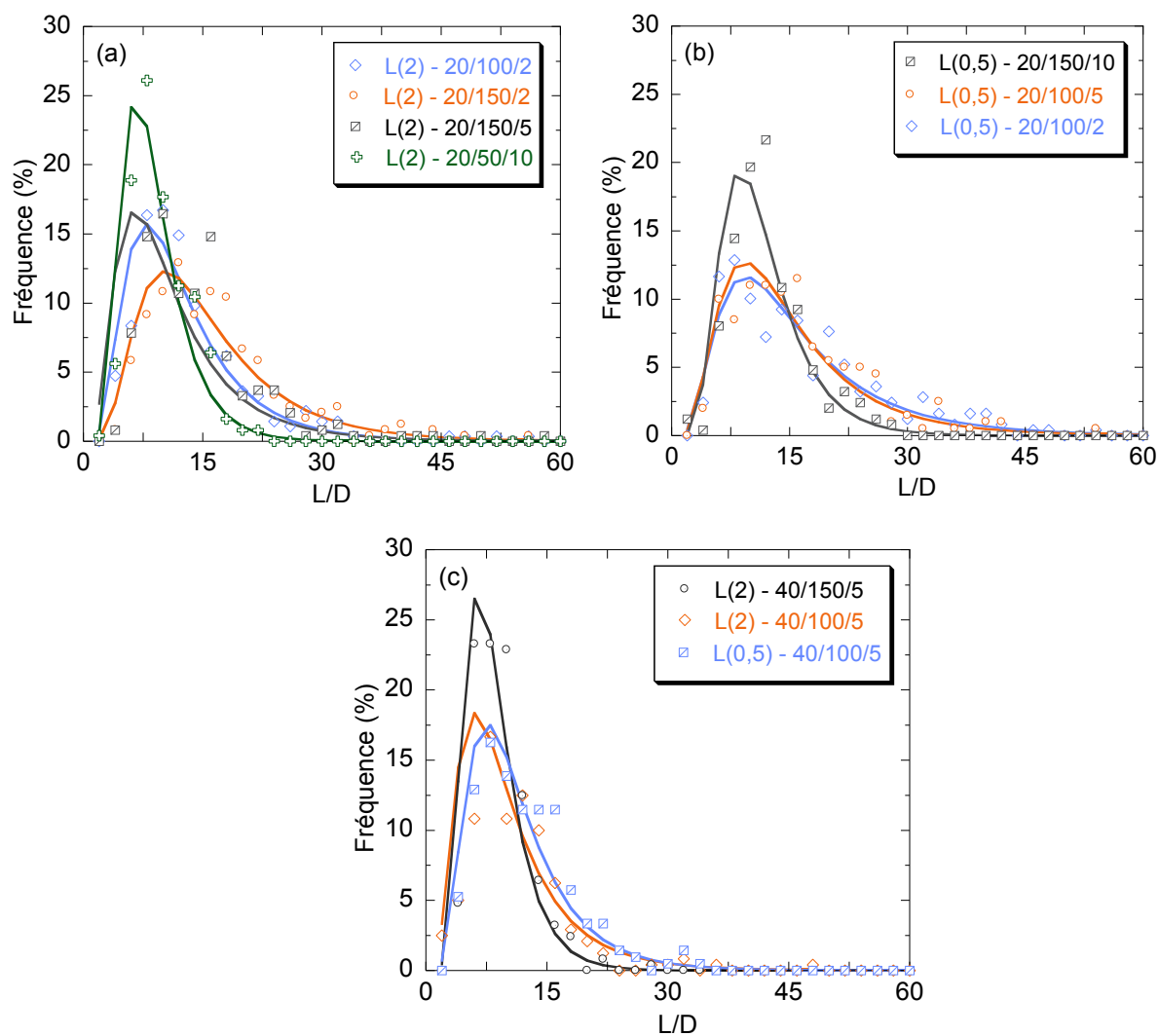
**Figure 1.** Distributions des longueurs pour les fibres de lin 2 mm.

Les lignes correspondent aux distributions théoriques de la loi log-normale.

(a) Concentration massique en fibres de 20 %. (b) Concentration massique en fibres de 40 %

**Tableau 1.** Description des distributions de longueurs des fibres de lin 2 mm par une loi log-normale

Mélange	Espérance (μm)	Ecart type (μm)	$\mu$	$\sigma$	Coefficient de dissymétrie	Kurtosis	Valeur p Kolmogorov- Smirnov
L(2)-20/100/2	241	195	5,23	0,71	2,81	12,48	1,00
L(2)-20/150/2	235	124	5,34	0,49	1,40	3,32	0,73
L(2)-20/150/5	157	119	4,83	0,67	2,17	6,76	0,50
L(2)-20/50/10	160	79	4,97	0,46	1,05	1,17	0,79
L(2)-40/100/5	168	116	4,93	0,62	1,95	6,80	0,41
L(2)-40/150/5	157	75	4,95	0,45	1,36	2,86	0,90



**Figure 2.** Distributions des rapports de forme pour les fibres de lin. Les lignes correspondent aux distributions théoriques de la loi log-normale. (a) Fibres de lin 2 mm, 20 % massique. (b) Fibres de lin 0,5 mm, 20 % massique. (c) Fibres de lin 2 et 0,5 mm, 40 % massique

**Tableau 2.** Description des distributions de rapports de forme des fibres de lin 2 et 0,5 mm  
par une loi log-normale

Mélange	Espérance ( $\mu\text{m}$ )	Ecart type ( $\mu\text{m}$ )	$\mu$	$\sigma$	Coefficient de dissymétrie	Kurtosis	Valeur p Kolmogorov- Smirnov
L(2)-5/150/5	12	7	2,31	0,55	1,20	1,43	0,41
L(2)-20/100/2	13	8	2,38	0,56	2,54	9,28	0,58
L(2)-20/150/2	16	9	2,63	0,55	2,20	8,47	0,93
L(2)-20/150/5	11	8	2,24	0,62	2,13	7,11	0,73
L(2)-20/50/10	9	4	2,06	0,43	0,82	0,54	0,84
L(2)-40/100/5	10	7	2,16	0,60	2,06	8,01	0,27
L(2)-40/150/5	8	4	2,03	0,42	1,35	3,29	0,94
L(0,5)-20/100/2	16	11	2,55	0,64	1,12	0,91	0,77
L(0,5)-20/100/5	15	10	2,56	0,58	1,30	2,21	0,72
L(0,5)-20/150/10	12	5	2,36	0,43	0,94	0,82	0,83
L(0,5)-40/100/5	12	6	2,32	0,51	1,18	1,81	0,80

## ANNEXE 3

**Paramètres mesurés en extrusion bivis**  
**Comparaison avec les paramètres calculés par le logiciel Ludovic®**

**Tableau 1.** Estimation par le logiciel Ludovic® de l'*EMS totale* et de l'*EMS partielle* subie par les fibres.  
 Comparaison avec les valeurs de l'*EMS* déterminées à partir des paramètres expérimentaux

<i>Extrudeuse</i>	<b>Expérimentale <i>EMS totale</i> [kWh/t]</b>	<b>Ludovic <i>EMS totale</i> [kWh/t]</b>	<b>Ludovic <i>EMS fibres</i> [kWh/t]</b>
T(0,4)-20/200/2,5	340	343	145
T(0,4)-20/300/2,5	486	474	220
T(0,4)-20/400/2,5	613	597	288
T(0,4)-33/200/1,5	441	735	447
T(0,4)-33/300/1,5	646	1036	639
T(0,4)-33/400/1,5	828	1304	797
L(0,5)-20/200/7,5	200	196	56
L(0,5)-20/350/7,5	288	264	96
L(0,5)-20/500/7,5	359	327	130
L(0,5)-40/200/5	269	355	168
L(0,5)-40/350/5	345	444	220
L(0,5)-40/450/5	427	524	266

**Tableau 2.** Paramètres expérimentaux obtenus (température finale, pression, couple).  
Comparaison avec les valeurs calculées par le logiciel Ludovic®

<i>Extrudeuse</i>	<b>Expérimentale Température finale (°C)</b>	<b>Ludovic Température finale (°C)</b>	<b>Expérimentale Pression (bars)</b>	<b>Ludovic Pression (bars)</b>	<b>Couple N.m</b>
T(0,4)-20/200/2,5	208	198	30	26	70
T(0,4)-20/300/2,5	214	208	36	23	66
T(0,4)-20/400/2,5	218	218	35	20	63
T(0,4)-33/200/1,5	204	213	38	32	54
T(0,4)-33/300/1,5	210	229	42	24	53
T(0,4)-33/400/1,5	234	244	40	19	51
L(0,5)-20/200/7,5	200	196	23	44	123
L(0,5)-20/350/7,5	-	211	29	37	101
L(0,5)-20/500/7,5	231	226	29	31	88
L(0,5)-40/200/5	-	217	54	58	88
L(0,5)-40/350/5	225	232	64	48	81
L(0,5)-40/450/5	239	246	62	40	78

## ANNEXE 4

## Propriétés mécaniques des composites

**Tableau 1.** Propriétés mécaniques en traction uniaxiale du PP pur et de la matrice PP / PP-g-MA (3 % en masse)  
(mise en forme par injection)

<i>Mélangeur interne + Injection</i>	<b>Module d'Young (GPa)</b>	<b>Contrainte seuil (MPa)</b>	<b>Allongement sous charge maximale (%)</b>
PP	$1,11 \pm 0,14$	$29,9 \pm 0,1$	$10,3 \pm 0,02$
PP + PP-g-MA (3 %)	$0,99 \pm 0,12$	$28,4 \pm 0,1$	$11,5 \pm 0,08$



**Tableau 2.** Propriétés mécaniques en traction uniaxiale des composites préparés en mélangeur interne avec des fibres Tencel® initiales de 0,4 et de 2 mm (mise en forme par injection)

<i>Mélangeur interne + Injection</i>	<b>Module d'Young (GPa)</b>	<b>Contrainte seuil (MPa)</b>	<b>Allongement à la rupture (%)</b>
T(2)-5/150/5	1,18 ± 0,04	30,0 ± 0,9	-
T(2)-20/100/2	1,80 ± 0,17	44,6 ± 2,3	6,9 ± 0,5
T(2)-20/150/2	1,97 ± 0,06	43,2 ± 1,4	6,9 ± 0,4
T(2)-20/100/5	1,87 ± 0,74	42,4 ± 1,6	7,0 ± 1,1
T(2)-20/150/5	1,79 ± 0,04	39,0 ± 0,1	11,1 ± 0,1
T(2)-20/50/10	1,62 ± 0,13	40,6 ± 2,3	9,1 ± 1,2
T(2)-20/100/10	1,60 ± 0,11	38,3 ± 0,7	10,1 ± 1,0
T(2)-20/150/10	1,61 ± 0,06	37,5 ± 0,7	10,5 ± 0,4
T(2)-40/100/2	2,57 ± 0,03	57,8 ± 3,9	4,8 ± 0,7
T(2)-40/150/2	2,75 ± 0,05	56,7 ± 0,7	4,9 ± 0,3
T(2)-40/100/5	2,60 ± 0,10	52,3 ± 0,1	5,3 ± 0,1
T(2)-40/150/5	2,50 ± 0,10	48,9 ± 0,6	5,2 ± 0,3
T(0,4)-5/150/5	1,32 ± 0,05	32,7 ± 0,8	-
T(0,4)-20/100/2	-	-	-
T(0,4)-20/100/5	1,55 ± 0,06	37,0 ± 0,7	8,7 ± 1,3
T(0,4)-20/150/5	1,66 ± 0,06	38,8 ± 0,5	10,7 ± 1,1
T(0,4)-20/200/5	1,43 ± 0,04	35,8 ± 0,8	13,0 ± 1,3
T(0,4)-20/150/10	1,67 ± 0,11	38,0 ± 0,4	10,3 ± 1,1
T(0,4)-40/100/2	2,41 ± 0,07	57,0 ± 2,7	5,4 ± 0,6
T(0,4)-40/100/5	2,36 ± 0,04	52,8 ± 0,2	6,0 ± 0,5
T(0,4)-40/150/5	2,10 ± 0,16	45,1 ± 0,4	5,0 ± 0,4
T(0,4)-40/150/10	-	-	-

**Tableau 3.** Propriétés mécaniques en traction uniaxiale des composites préparés par extrusion bivis avec des fibres Tencel<sup>®</sup> initiales de 0,4 mm (mise en forme par injection)

<i>Extrusion + Injection</i>	<b>Module d'Young (GPa)</b>	<b>Contrainte seuil (MPa)</b>	<b>Allongement à la rupture (%)</b>
T(0,4)-20/200/2,5	1,56 ± 0,03	38,9 ± 0,6	11,0 ± 1,0
T(0,4)-20/300/2,5	1,44 ± 0,07	38,1 ± 0,3	11,6 ± 0,2
T(0,4)-20/400/2,5	1,68 ± 0,01	41,8 ± 0,2	10,2 ± 0,7
T(0,4)-33/200/1,5	2,35 ± 0,02	58,8 ± 1,2	7,3 ± 0,5
T(0,4)-33/300/1,5	2,47 ± 0,04	61,1 ± 1,4	6,6 ± 0,1
T(0,4)-33/400/1,5	2,41 ± 0,01	58,1 ± 0,1	7,3 ± 0,5

**Tableau 4.** Propriétés mécaniques en traction uniaxiale des composites préparés en mélangeur interne avec des fibres de lin initiales de 0,5 et de 2 mm (mise en forme par injection)

<i>Mélangeur interne + Injection</i>	<b>Module d'Young (GPa)</b>	<b>Contrainte seuil (MPa)</b>	<b>Allongement à la rupture (%)</b>
L(2)-5/150/5	1,01 ± 0,01	28,0 ± 0,3	-
L(2)-20/100/2	1,88 ± 0,06	38,7 ± 0,5	7,5 ± 0,1
L(2)-20/150/2	1,93 ± 0,02	39,2 ± 0,1	7,5 ± 0,5
L(2)-20/150/5	1,94 ± 0,01	38,7 ± 0,1	8,5 ± 0,3
L(2)-20/50/10	1,59 ± 0,09	35,4 ± 0,1	8,6 ± 0,9
L(2)-40/100/5	-	-	-
L(2)-40/150/5	2,46 ± 0,06	47,1 ± 0,6	5,6 ± 0,2
L(0,5)-20/100/2	-	-	-
L(0,5)-20/100/5	1,77 ± 0,08	35,5 ± 1,3	7,5 ± 0,5
L(0,5)-20/150/10	1,76 ± 0,06	35,7 ± 1,9	7,7 ± 0,2
L(0,5)-40/100/5	2,51 ± 0,03	43,5 ± 0,8	4,5 ± 0,3

**Tableau 5.** Propriétés mécaniques en traction uniaxiale de composites préparés en mélangeur interne avec des fibres de lin initiales de 2 mm (mise en forme par compression)

<i>Mélangeur interne + Compression</i>	<b>Module d'Young (GPa)</b>	<b>Contrainte seuil (MPa)</b>	<b>Allongement à la rupture (%)</b>
L(2)-20/100/2	1,88 ± 0,06	38,7 ± 0,5	7,5 ± 0,1
L(2)-20/150/2	1,93 ± 0,02	39,2 ± 0,1	7,5 ± 0,5
L(2)-20/150/5	1,94 ± 0,01	38,7 ± 0,1	8,5 ± 0,3

**Tableau 6.** Propriétés mécaniques en traction uniaxiale de composites préparés par extrusion bivis avec des fibres de lin initiales de 0,5 mm (mise en forme par injection)

<i>Extrusion + Injection</i>	<b>Module d'Young (GPa)</b>	<b>Contrainte seuil (MPa)</b>	<b>Allongement à la rupture (%)</b>
L(0,5)-20/200/7,5	$1,89 \pm 0,04$	$33,3 \pm 1,2$	$7,3 \pm 1,9$
L(0,5)-20/350/7,5	$2,10 \pm 0,02$	$37,0 \pm 0,4$	$5,9 \pm 0,4$
L(0,5)-20/500/7,5	$2,02 \pm 0,19$	$37,2 \pm 0,8$	$5,1 \pm 0,6$
L(0,5)-40/200/5	$3,17 \pm 0,10$	$47,7 \pm 2,6$	$4,2 \pm 1,0$
L(0,5)-40/350/5	$3,17 \pm 0,05$	$45,7 \pm 1,5$	$3,0 \pm 0,2$
L(0,5)-40/450/5	$3,17 \pm 0,11$	$45,6 \pm 2,5$	$3,2 \pm 0,6$

**Tableau 7.** Propriétés mécaniques en traction uniaxiale de composites préparés en mélangeur interne avec des fibres de verre initiales de 3,4 mm (mise en forme par injection)

<i>Mélangeur interne + Injection</i>	<b>Module d'Young (GPa)</b>	<b>Contrainte seuil (MPa)</b>	<b>Allongement à la rupture (%)</b>
V(3,4)-5/100/5	$1,49 \pm 0,05$	$39,6 \pm 0,8$	$6,4 \pm 0,9$
V(3,4)-20/100/5	$2,34 \pm 0,09$	$62,1 \pm 2,5$	$4,0 \pm 0,3$
V(3,4)-20/150/5	$2,46 \pm 0,09$	$62,7 \pm 3,1$	$4,0 \pm 0,3$
V(3,4)-20/50/10	$2,37 \pm 0,12$	$65,4 \pm 2,9$	$4,7 \pm 0,3$
V(3,4)-40/100/5	$3,69 \pm 0,19$	$76,7 \pm 4,2$	$3,0 \pm 0,4$
V(3,4)-40/150/5	$3,57 \pm 0,30$	$76,5 \pm 2,7$	$2,9 \pm 0,5$

## Comportement et rupture de fibres cellulosiques lors de leur compoundage avec une matrice polymère

**RESUME :** L'objectif de ce travail de thèse, réalisé dans le cadre de la Chaire Industrielle Bioplastiques financée par Mines ParisTech et Arkema, l'Oreal, Nestle, PSA et Schneider Electric, est de fournir une étude systématique sur les relations entre les conditions opératoires du procédé de compoundage et la structure de biocomposites polypropylène / fibres lin et Tencel®. En particulier, le comportement et la rupture des fibres ont été étudiés de manière détaillée pendant la mise en œuvre à l'état fondu en mélangeur interne et par extrusion bivis.

Les fibres ont été observées in-situ en écoulement dans la matrice grâce à un système rhéo-optique. Ainsi, il a été montré que la décohésion des faisceaux de lin est facilitée par un rapport de forme initial plus grand. La fragmentation des fibres résulte d'un phénomène de fatigue et est provoquée par l'accumulation des déformations et de l'énergie mécanique. Au niveau de leur point de rupture, les fibres de lin et de Tencel® se déchirent et fibrillent, alors que les fibres élémentaires de lin cassent près de leurs « genoux ». Des analyses de distributions de tailles des fibres après compoundage avec la matrice ont corroboré les observations de rhéo-optique. Lorsque les conditions de mélange sont sévères, chaque « genou » devient un point de rupture et la longueur finale des fibres de lin se retrouve être égale à la longueur moyenne entre les genoux. Les faisceaux de lin initialement plus courts (0,5 mm) ne se dissocient et ne se fragmentent que très peu. La rupture des fibres de lin est ainsi différente en fonction de leur taille initiale. Il en résulte que les composites avec des fibres de lin 2 et 0,5 mm ne possèdent pas le même comportement rhéologique. En revanche, pour les fibres unitaires Tencel®, la taille initiale n'a que très peu d'influence sur leurs dimensions finales, à condition que les fibres ne soient pas trop longues et trop difficiles à disperser. Le temps de mélange est apparu déterminant pour préserver le rapport de forme des fibres. La déformation cumulée s'est révélée être un meilleur paramètre que l'énergie mécanique spécifique pour décrire à la fois la rupture des fibres de lin et de Tencel®. Les propriétés mécaniques en traction uniaxiale ont enfin été caractérisées et mises en relation avec les conditions de mélange et les dimensions finales des fibres.

**Mots clés :** Biocomposites, Fibres végétales, Lin, Tencel®, Compoundage, Extrusion bivis, Rupture, Rhéo-optique

## Behaviour and rupture of cellulosic fibres during their compounding with a polymer matrix

**ABSTRACT :** The objective of this work, performed in the frame of the Industrial Chair in Bioplastics, financed by Mines ParisTech and Arkema, l'Oreal, Nestle, PSA and Schneider Electric, is to provide a systematic study of the relationships between the compounding conditions and the structure of biocomposites based on polypropylene / flax and Tencel® fibres. In particular, the behaviour and the rupture of fibres were studied in detail during melt processing in an internal mixer and a twin screw extruder.

The fibres were observed in situ during shear flow in a matrix by rheo-optics. The decohesion of flax bundles was shown to be made easier for fibres with higher initial aspect ratio. The fibres fragmentation occurred by fatigue and is caused by an accumulation of strain and mechanical energy. At the breaking point, flax and Tencel® fibres are tearing and fibrillating, whereas elementary flax fibres break at "kink bands". The analysis of fibres size distributions after compounding has corroborated rheo-optical observations. When processing conditions are severe, each "kink band" becomes a breaking point, and the final fibres length is equal to the mean length between two "kind bands". The short flax bundles dissociate and break up less after compounding as compared to long bundles. As a result, the rheological properties of composites are different. The initial size of Tencel® fibres has almost no effect on fibre final dimensions, provided that they are not too long and thus do not make agglomerates. The mixing time seems to be decisive to preserve fibres aspect ratio. The cumulative strain was shown to be a better parameter than specific mechanical energy to describe fibres rupture for both Tencel® and flax fibres. Uniaxial tensile properties were finally characterized and correlated to the processing conditions and to the final dimensions of fibres.

**Keywords :** Biocomposites, Natural fibres, Flax, Tencel®, Compounding, Twin screw extrusion, Rupture, Rheo-optics

